MAR 10 1933

NEUE FOLGE · BAND 136 · HEFT 5–6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
P. Pfeiffer und E. Oehiai: Molekülverbindung aus Pyramidon und Diallylbarbitursäure. Mit einer Figur 129

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Akademie Åbo
Per Ekwall und Wilhelm Mylius: Die Löslichkeit der Palmitinsäure, Laurinsäure und ihrer Natriumsalze in Äthylalkohol. Mit 3 Figuren 133

S. Nametkin und A. Kitschkin: Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate, II. 4-p-Nitrophenyl-campher und 4-p-Aminophenyl-campher 137

A. A. Grünberg und B. W. Ptizyn: Über die geometrisch-isomeren Platodiglycine 143

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn
V. Čupr und J. Širůček: Berylliumsalze der Paraderivate der Benzolsulfosäure und ihre Hydrolyse. Mit 4 Figuren 159

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel
Karl Fr. W. Hansen: Über die Bitterstoffe der Alantwurzel. (IV. Mitteilung über Bitterstoffe) 176

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 136, Heft 5—6 Februar 1933

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Molekülverbindung aus Pyramidon und Diallylbarbitursäure

Von P. Pfeiffer und E. Ochiai

Mit einer Figur

(Eingegangen am 16. Dezember 1932)

Im Bonner chemischen Institut[1]) ist vor kurzem eine größere Zahl von Arzneimittelkombinationen daraufhin untersucht worden, ob sie zu den chemischen Verbindungen, insbesondere zu den Molekülverbindungen gehören, oder nichts anderes als bloße physikalische Mischungen bzw. feste Lösungen sind.

Es kamen die folgenden 6 Kombinationen, zu denen bekannte Heilmittel gehören, zur näheren Untersuchung:

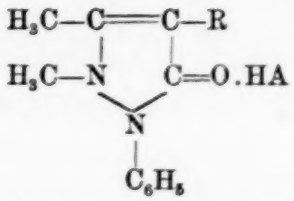
1. Pyramidon + Veronal
2. Pyramidon + Luminal
3. Pyramidon + Voluntal
4. Pyramidon + Butylchloralhydrat
5. Antipyrin + Chloralhydrat
6. Antipyrin + Orthoform neu

In all diesen Fällen stellte es sich heraus, daß die genannten Komponenten Molekülverbindungen im Molekularverhältnis 1:1 miteinander geben. Von diesen ist die Verbindung Pyramidon + Voluntal als Compral, die Verbindung Pyramidon + Butylchloralhydrat als Trigemin, die Verbindung Antipyrin + Chloralhydrat als Hypnal bekannt. Im Gemisch mit Pyramidon bildet die Molekülverbindung Pyramidon + Veronal einen wesentlichen Bestandteil des Veramons.

Indem wir die Komponenten der Arzneimittelkombinationen gesetzmäßig variierten, versuchten wir näheren Einblick

[1]) P. Pfeiffer, Ztschr. physiol. Chem. **146**, 98 (1925); P. Pfeiffer u. O. Angern, Ztschr. physiol. Chem. **154**, 276 (1926); Pharm. Ztg **1926**, Nr. 19; P. Pfeiffer u. R. Seydel, Ztschr. physiol. Chem. **176**, 1 (1928); **178**, 81, 97 (1928). Vgl. auch H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, Arch. d. Pharm. **1925**, Heft 7, 1; E. Hertel, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband **1931**, 267.

in die Konstitution dieser Verbindungen zu gewinnen und kamen zu der Auffassung, daß bei der gegenseitigen Bindung der Komponenten Restaffinitätsabsättigung zwischen dem Carbonylsauerstoff der Pyrazolonkomponente und einem oder mehreren additionsfähigen Wasserstoffatomen der zweiten Komponente (OH- oder NH_2-Wasserstoff) stattfindet, gemäß dem Schema:



Die Nebenvalenzbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ist bei allen bisher untersuchten Systemen dieser Art eine recht lockere, auch wird sie ganz wesentlich von den Substituenten der beiden Komponenten beeinflußt.

Im Einverständnis mit der Firma Hoffmann, La Roche & Co. haben wir neuerdings eine von ihr dargestellte Kombination von Pyramidon und Diallylbarbitursäure (Dial) näher untersucht, die von ihr als Molekülverbindung 1:1 betrachtet wird.

Ihre Darstellung gelang leicht aus den Komponenten in Aceton. Sie bildet schwach gelbstichige, dickprismatische Krystalle, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen; sie beginnen bei 92,5° aufzutauen, sind aber erst bei 131° völlig durchgeschmolzen.

Die Analysenzahlen stimmen gut auf die Formel:

$$C_{13}H_{17}N_3O,\ C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_{23}H_{29}N_5O_4$$

3,880 mg Subst.: 8,93 mg CO_2, 2,25 mg H_2O. — 0,1226 g Subst.: 17,2 ccm N (20°, 755 mm).

Ber.	C 62,84	H 6,65	N 15,94
Gef.	„ 62,77	„ 6,49	„ 16,24

Der Vergleich unserer Verbindung mit einem uns von Hoffmann, La Roche & Co. überlassenen Präparat, das wir aus Aceton umkrystallisierten, ergab nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt volle Identität beider Produkte.

Um nun ganz sicher zu sein, daß in der Vereinigung von Pyramidon und Dial eine echte chemische Verbindung und

nicht etwa ein physikalisches Gemisch oder eine feste Lösung vorliegt, haben wir nach der Methode von Rheinboldt das Auftau–Schmelzdiagramm der Gemische von Pyramidon und Dial aufgenommen. Die Festlegung eindeutiger Auftaupunkte und Schmelzpunkte bereitete zunächst ziemliche Schwierigkeiten. Immerhin ging aus den ersten Versuchen hervor, daß ein Eutektikum existiert, und daß sich auf dem vom reinen Dial ausgehenden Ast nahe beim eutektischen Punkt ein deutlicher Knick befindet. Ein ganz einwandfreies Kurvenbild erhielten wir aber erst dann, als wir die einzelnen Gemische nicht aus den reinen Komponenten herstellten, sondern aus der „Verbindung“ 1 : 1 und den beiden Komponenten.

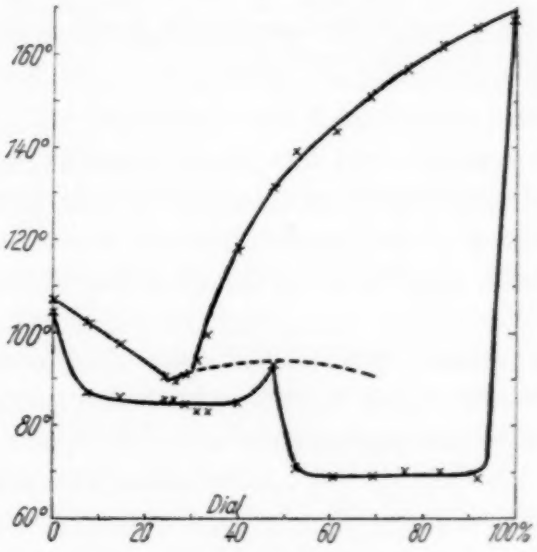


Fig. 1

Daten zur Auftau–Schmelzkurve

Gewichtsprozente Dial:

0	7,1	14,2	23,7	26,0	28,4	30,8	33,1	40,0
47,3	52,6	60,5	68,4	76,3	84,2	92,0	100	

Auftaupunkte:

105°	87	86	85,5	85,5	84,5	83	83	85
92,5	71	69	69	70	70	69	168	

Schmelzpunkte:

107°	102,5	97,5	90,5	89,5	91	94	99,5	118
131	139	143,5	151	157	162,5	165,5	170	

Aus diesem Kurvenbild[1]) geht deutlich hervor, daß, ganz in Übereinstimmung mit dem präparativen Befund, zwischen Pyramidon und Dial eine Molekülverbindung 1 : 1 existiert, die inhomogen schmilzt, also beim Schmelzen unter Abscheidung einer der beiden Komponenten partiell in ihre Bestandteile zerfällt. Die Molekülverbindung Pyramidon + Dial stellt sich so ganz der Verbindung Pyramidon + Veronal an die Seite, bei der wir ebenfalls keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern eine ausgesprochene Schmelzlinie haben. In beiden Fällen befindet sich der für das inhomogene Schmelzen verantwortliche Knick der Kurve auf demjenigen Kurvenast, der von reiner Dialkylbarbitursäure ausgeht.

---

[1]) Daß die Auftaupunkte keine glatte Kurve geben, liegt an der Schwierigkeit ihrer genauen Festlegung.

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Akademie Åbo

Die Löslichkeit der Palmitinsäure, Laurinsäure und ihrer Natriumsalze in Äthylalkohol

Von **Per Ekwall** und **Wilhelm Mylius**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 18. Dezember 1932)

In der Literatur gibt es sehr wenige Angaben über die Löslichkeit der hochmolekularen Fettsäuren und ihrer Alkalisalze in Äthylalkohol. Bei einer Untersuchung über die sauren Natriumsalze der Palmitin- und Laurinsäure mußten wir aber die Löslichkeit dieser Säuren und ihrer neutralen Natriumsalze in Äthylalkohol von verschiedenem Wassergehalt kennen. Wir haben deshalb vor einigen Jahren eine Reihe Löslichkeitsbestimmungen dieser Substanzen in Alkohol innerhalb des uns interessierenden Temperaturgebietes von 0—20° C ausgeführt. Da unsere Resultate eine Lücke auf diesem Gebiete auszufüllen scheinen, teilen wir sie hier mit, obwohl die Bestimmungen nur den Grad von Genauigkeit beanspruchen, der für unsere Zwecke notwendig war.

Folgende Angaben über die Löslichkeit der betreffenden Substanzen haben wir in der Literatur finden können:

Timofejew[1]) hat die Löslichkeit von Palmitin- und Laurinsäure bei 0 und 21° in absolutem Äthylalkohol bestimmt.

Falciola[2]) hat die Löslichkeit von Palmitinsäure in absolutem, 75- und 50prozent. Alkohol bei 10, 20, 30 und 40° ermittelt.

E. Kröber[3]) hat eine Bestimmung der Löslichkeit der Palmitinsäure in absolutem Alkohol bei 25° ausgeführt.

---

[1]) Diss. Charkow 1894, Ref. A. Seidell, Solubilities. New-York 1928, S. 474.

[2]) Gazz. chim. Ital. **40**, II, 218, Ref. A. Seidell, Solubilities. New-York 1928, S. 474.

[3]) Ztschr. phys. Chem. **93**, 679 (1919).

Tabelle I

Die Löslichkeit der Palmitinsäure in 100—70prozent. Äthylalkohol

Temp.°	g HPl / 100 ccm Alkohol	Alkoholkonz.
−10	0,61	99,9 %
0	1,56	
+17	5,53	
+ 8	1,80	96 %
12	2,21	
19	4,60	
20	4,74	
+ 7	1,38	95 %
12	1,95	
16	3,09	
19	3,85	
20	3,97	
+ 6	0,82	90 %
12	1,12	
20	2,48	
+ 6,5	0,24	80 %
13,0	0,47	
19,0	0,76	
25,0	1,45	
+ 7	0,09	70 %
12,5	0,14	
19,5	0,32	
24,5	0,48	

Tabelle II

Die Löslichkeit der Laurinsäure in 100—80prozent. Äthylalkohol

Temp.°	g HL / 100 ccm Alkohol	Alkoholkonz.
0	20,84	99,9 %
+ 8	36,00	
12	48,36	
16,5	72,81	
− 1	14,17	96 %
+ 8	28,48	
12	38,65	
16,5	56,32	
0	5,26	80 %
+ 6	9,15	
+14	22,50	
+21	48,30	

Tabelle III

Die Löslichkeit des Natriumpalmitats in 100–70prozent Äthylalkohol

Temp.°	g NaPl / 100 ccm Alkohol	Alkoholkonz.
−10	0,12	99,9 %
0	0,19	
+17	0,26	
+ 7,5	0,40	96 %
12,5	0,48	
20,0	0,63	
25,0	0,70	
+ 8	0,67	90 %
+14	0,85	
19,5	1,08	
23,5	1,31	
+ 8	1,16	80 %
18,5	1,85	
25,0	3,20	
+ 5,5	1,16	70 %
12,0	1,47	
18,0	2,16	
23,0	3,21	

Tabelle IV

Die Löslichkeit des Natriumlaurats in 100—80prozent. Äthylalkohol

Temp.°	g NaL / 100 ccm Alkohol	Alkoholkonz.
0	0,42	99,9 %
+ 8	0,54	
16	0,67	
20,5	0,74	
0	0,61	96 %
+ 8	0,86	
12,5	1,01	
19	1,31	
0	1,98	80 %
+ 8	2,63	
13	3,65	
20	6,62	

Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: 20—30 ccm Alkohol wurden in einen kleinen Erlenmeyerkolben einpipettiert. Die Substanz wurde eingewogen und in dem geschlossenen Kolben durch gelindes Erwärmen in

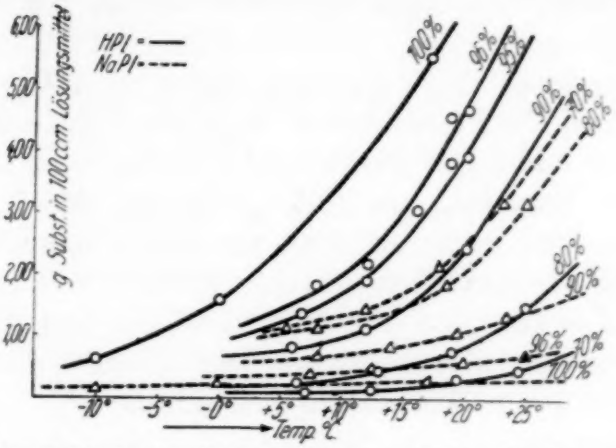


Fig. 1. Löslichkeit der Palmitinsäure und des Natriumpalmitats

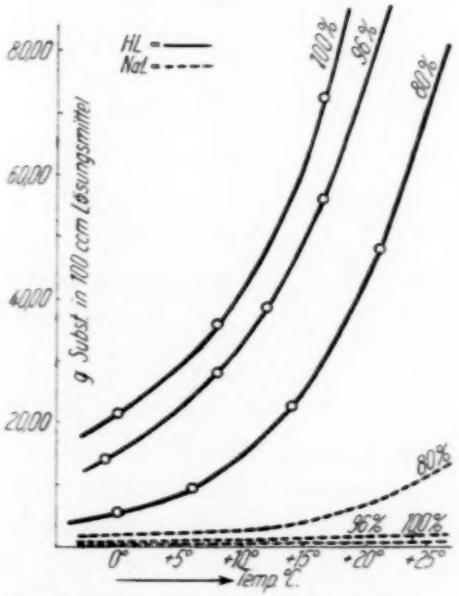


Fig. 2. Löslichkeit der Laurinsäure und des Natriumlaurats

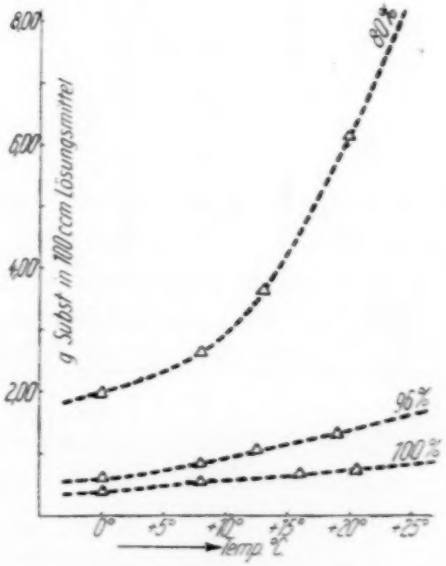


Fig. 3. Löslichkeit des Natriumlaurats

warmem Wasser gelöst. Die Substanzmenge war so abgemessen, daß die Lösung beim Abkühlen auf die gewünschte Temperatur beinahe gesättigt bis schwach übersättigt wurde. Durch längeres Stehenlassen bei verschiedenen Temperaturen wurde die höchste

Temperatur festgestellt, bei der eine Auskrystallisation noch wahrzunehmen war. Auch ganz kleine Mengen ausgeschiedener Substanz konnten durch das Beobachten der Flüssigkeitsoberfläche, deren Lichtbrechung durch ganz winzige Spuren ausgeschiedener Substanz verändert wurde, wahrgenommen werden.

Die untersuchten Fettsäuren waren reine Präparate von Kahlbaum. Die Palmitinsäure hatte den Schmp. 62° und die Laurinsäure 44°. Das Natriumpalmitat war auch ein Kahlbaumsches Präparat, das 8,97% Na und 91,0% HPl enthielt. Das laurinsaure Natrium war durch Neutralisieren der Säure mit alkoholischer Lauge hergestellt und enthielt 10,15% Na.

Die Konzentration des wasserhaltigen Äthylalkohols ist in Volumprozenten angegeben. Die Konzentrationsangaben sind g Substanz in 100 ccm Lösungsmittel.

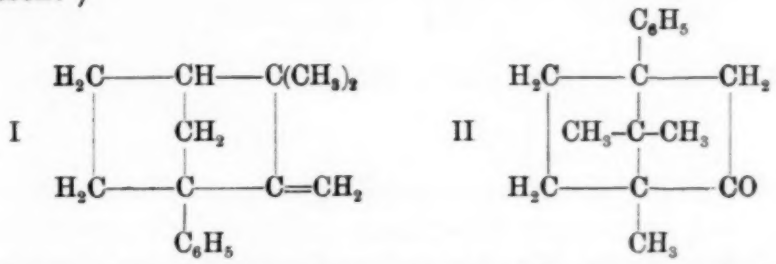
Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate, II

4-p-Nitrophenyl-campher und 4-p-Aminophenyl-campher

Von **S. Nametkin** und **A. Kitschkin**

(Eingegangen am 19. Dezember 1932)

Für den Phenylcampher, der zuerst von J. Bredt erhalten wurde[1]), und zwar durch Oxydation von Phenylisoborneol aus α-Phenylcamphen (I), wurde von uns in unserer Abhandlung I die Struktur eines 4-Phenylcamphers (II) nachgewiesen:[2])

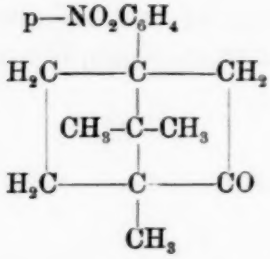


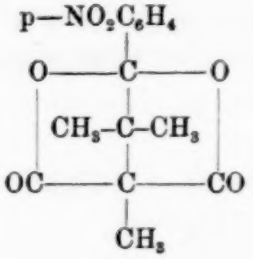
Neben den Untersuchungen des 4-Phenylcamphers und seiner Derivate, die in unserer zitierten Abhandlung ins Auge gefaßt waren, schien es in verschiedenen Beziehungen interessant, die im Phenyl substituierten Derivate dieses Camphers zu studieren. In erster Linie die Wirkung von Salpetersäure auf den 4-Phenylcampher.

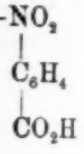
Wie die Untersuchung zeigte, wird der 4-Phenylcampher mittels Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 leicht und rasch schon in der Kälte nitriert. Das rohe Nitroprodukt wird dabei in fast quantitativer Ausbeute gewonnen und erwies sich nach Umkrystallisieren als Mononitrophenylcampher. Da bei der Oxydation dieses Camphers mittels Kaliumpermanganat p-Nitrobenzoesäure als Hauptreaktionsprodukt erhalten wurde, so ist es klar, daß die von uns erhaltene Nitroverbindung 4-p-Nitrophenylcampher sein muß.

[1]) Dies. Journ. [2] **98**, 96 (1918).
[2]) Dies. Journ. [2] **124**, 144 (1930).

Außer p-Nitrobenzoesäure fanden wir unter den Oxydationsprodukten von 4-p-Nitrophenylcampher noch eine Stickstoff enthaltende und in Wasser unlösliche Substanz, die sich in wäßriger Lauge nur unter Erwärmen lösen und sich aus derselben durch Mineralsäuren mit dem anfänglichen Schmelzpunkt (155—157°) abscheiden läßt. Dem Anscheine nach ist sie eines von den Zwischenprodukten, die bei der Oxydation des 4-p-Nitrophenylcamphers (III) zu p-Nitrobenzoesäure (V) gebildet werden, z. B. ein Dilacton von Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2N$ (IV), dessen Entstehung man hier in Analogie zu der Entstehung von dem Dilacton bei der Oxydation von 4-Methylcampher[1]) erwarten kann:

III 

IV 

V 

Durch Reduktion von 4-p-Nitrophenylcampher mittels Zinkstaub und verdünnter Essigsäure erhielten wir weiter das entsprechende Amin, den 4-p-Aminophenylcampher. Wie man erwarten mußte, erwies sich dieses neue Derivat des Camphers als typisches aromatisches Amin. Die Untersuchung seiner verschiedenen Derivate ist noch nicht beendet und bleibt ein Gegenstand weiterer Veröffentlichungen. Hier wollen wir nur eine, bei den Untersuchungen von rohem 4-p-Aminophenylcampher beobachtete, interessante Tatsache angeben.

Wenn zu rohem 4-p-Aminophenylcampher ein geringer Überschuß von Mineral- oder Essigsäure hinzugegeben wird, so geht das Amin ziemlich leicht in Lösung, welch letztere sich intensiv carminrot färbt. Auf dieser Farbenveränderung kann man die Anwendung des Amins als Indicator für Wasserstoffionen ($H^{\cdot}$) begründen; die Feststellung der chemischen Natur dieses Indicators ist eine der nächsten Aufgaben der weiteren Untersuchung.

---

[1]) Vgl. M. Bredt-Savelberg, Ber. **64**, 605 (1931).

Experimenteller Teil

Das Ausgangsmaterial dieser Arbeit, 4-Phenylcampher, wurde von uns genau wie in unserer vorhergehenden Arbeit gewonnen.

4-p-Nitrophenylcampher, $NO_2.C_6H_4.C_{10}H_{15}O$ (III)

In 10 ccm Salpetersäure, D. 1,5, werden in kleinen Mengen 2 g Phenylcampher bei $-12°$ eingetragen, wobei die Temperatur $-6°$ nicht überschreiten darf. Man läßt das Gemenge 10 Minuten lang stehen und gießt dann in kaltes Wasser.

Es scheidet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag aus, der in rohem Zustande etwa 138—139° schmolz. Nach mehrfacher Umkrystallisierung aus Alkohol werden dünne nadelartige Krystalle vom Schmp. 150—151° gewonnen. Die Ausbeute an roher Mononitroverbindung erreichte 90—95% der Theorie.

0,1439 g Subst.: 0,3721 g CO_2, 0,0920 g H_2O. — 0,2037 g Subst.: 9,4 ccm N (14,5°, 755 mm).

$C_{16}H_{19}O_3N$	Ber. C 70,29	H 7,01	N 5,13
	Gef. „ 70,52	„ 7,15	„ 5,37

Oxydation des Nitrophenylcamphers mittels Kaliumpermanganat

1 g Nitro-phenylcampher wurde mit einer Lösung von 6,5 g Kaliumpermanganat in 260 ccm Wasser versetzt und in einem kupfernen Kolben gekocht. Nach 6 Stunden war das Oxydationsmittel völlig verbraucht. Das Mangansuperoxyd wurde filtriert und durch seine Extraktion 0,3 g Nitrophenylcampher zurückgewonnen. Das Filtrat wurde auf 50 ccm eingeengt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Tropäolin versetzt. Es schied sich ein gelblicher Niederschlag aus (0,5 g), der in weiten Grenzen schmolz (150—195°). Beim Kochen dieser Substanz mit Wasser gelang es, sie in zwei Teile zu trennen: der eine ist in heißem Wasser löslich (I), der andere unlöslich (II).

I. Das in heißem Wasser lösliche Oxydationsprodukt erwies sich als p-Nitrobenzoesäure. Aus Wasser umkrystallisiert schmilzt die Säure in Übereinstimmung mit den Literatur-

angaben bei 237—238°; eine Mischprobe mit reiner p-Nitrobenzoesäure gibt keine Schmelzpunktdepression. Beim Nitrieren des Phenylcamphers geht demnach die Nitrogruppe in die para-Stellung. Übrigens ist es möglich, daß daneben sich auch ein Isomeres des p-Nitrophenylcamphers (wahrscheinlich ein o-Isomer) in geringer Menge bei der Reaktion bildet; wodurch sich vielleicht die Unschärfe des Schmelzpunktes des ungereinigten Nitrophenylcamphers erklärt.

II. Das in heißem Wasser unlösliche Oxydationsprodukt schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus wäßriger Essigsäure bei 155—157°. In Alkalien löst sich diese Substanz erst beim Erwärmen; beim Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure scheidet sich das Produkt mit demselben Schmelzpunkt wieder ab. Eine qualitative Prüfung zeigt die Anwesenheit von Stickstoff an. Möglicherweise liegt ein Dilacton vor (vgl. oben); leider konnten wir wegen Mangel an Substanz seine chemische Struktur nicht feststellen.

4-p-Aminophenylcampher, $NH_2C_6H_4C_{10}H_{15}O$

Zu 18 ccm verdünnter Essigsäure (1 Vol. Eisessig auf 2 Vol. Wasser) wurde 1 g Nitrophenylcampher gegeben und zu diesem Gemisch 2 g Zinkstaub unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen zugefügt. Beim vorsichtigen Erwärmen auf dem Wasserbade geht der Nitrophenylcampher allmählich in Lösung. Nach einer Stunde wird die heiße Lösung von dem Überschuß des Zinkstaubs abfiltriert, und das Filtrat bis zur Lösung des Zinkhydrats mit Alkali versetzt. Der Niederschlag enthält das Amin, ein gelbliches, krystallinisches Produkt, das in Wasser unlöslich ist. Ausbeute an rohem Amin etwa 90% d. Th. Das Amin wurde über das Sulfat gereinigt und schmolz dann bei 144—144,5° zu einer dunklen Flüssigkeit.

0,1944 g Subst.: 0,5620 g CO_2, 0,1491 g H_2O.

$C_{16}H_{21}ON$	Ber. C 78,95	H 8,71
	Gef. „ 78,83	„ 8,58

Der 4-p-Aminophenylcampher ist eine fast farblose, krystallinische Substanz; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. In Mineralsäuren löst sich das Amin unter Bildung der entsprechenden Salze. Charakteristisch ist

das Sulfat, das aus wäßriger Lösung beim Eindampfen in feinen Nädelchen auskrystallisiert.

Beim Auflösen des rohen Aminophenylcamphers in Säuren färbt sich die Lösung intensiv rot; beim Alkalisieren der Lösung verschwindet diese Farbe wieder. Diese Erscheinung tritt nicht nur bei dem rohen Amin ein, auch ein 1—2mal über das Sulfat gereinigtes Amin färbt sich beim Lösen in Säuren. In Gegenwart geringer Mengen Amin ist die Farbe rosarot; aber diese Färbung tritt schon bei Anwesenheit geringer Mengen freier Säuren auf, so daß eine alkoholische Lösung des Amins als Indicator für freie Wasserstoffionen dienen kann. Folgende Versuche können eine Illustration dazu sein.

Etwa 0,1 n-Lösungen von Salz- und Essigsäure wurden mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator titriert; dann wurde dieselbe Natronlauge mit denselben Lösungen von Salz und Essigsäure titriert und dieses Mal 4-p-Aminophenylcampher als Indicator benutzt. Nach Umrechnung erhielten wir folgende Resultate:

	Angewandt	Indicator	Verbrauch
I.	10 ccm HCl	Phenolphthalein	13,20 ccm NaOH
	10 ccm HCl	4-p-Aminophenylcampher	13,15 ccm NaOH
II.	20 ccm $C_2H_4O_2$	Phenolphthalein	29,89 ccm NaOH
	20 ccm $C_2H_4O_2$	4-p-Aminophenylcampher	29,83 ccm NaOH

Somit sind die Resultate der Titration mit beiden Indicatoren praktisch die gleichen; in beiden Fällen erscheint die Färbung schon von einem überflüssigen Tropfen des entsprechenden Reagens. Leider erlaubte uns der Mangel an Substanz nicht, auch das Wesen der chemischen Vorgänge bei der Einwirkung von Säuren auf den 4-p-Aminophenylcampher näher zu untersuchen.

Das Benzoylderivat des 4-p-Aminophenylcamphers

$$C_6H_5CONHC_6H_4C_{10}H_{15}O$$

wurde nach Schotten-Baumann erhalten. Am Anfang der Reaktion ist die ganze Masse dunkelkirschrot gefärbt; dann wird sie rosarot; am Ende der Reaktion erhält man eine fast farblose krystallinische Masse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nädelchen mit dem Schmp. 208–209° bildet.

0,1644 g Subst.: 0,4775 g CO_2, 0,1062 g H_2O.

$C_{23}H_{25}O_2N$	Ber. C 79,49	H 7,26
	Gef. „ 79,21	„ 7,23

Diazoreaktion des 4-p-Aminophenylcamphers

Der 4-p-Aminophenylcampher kann in schwefelsaurer Lösung beim Abkühlen gut diazotiert werden. Beim Erwärmen zersetzt sich die diazotierte Lösung unter starker Verharzung. Wenn man aber diese Zersetzung in der Kälte in Gegenwart von Kupfersulfat ausführt, so scheidet sich ungefähr nach zwei Wochen aus der Lösung ein undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, der wahrscheinlich das entsprechende Phenol darstellt. Nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzin (1 Teil) und Benzol (2 Teile) schmilzt das Produkt bei 122 bis 124°. Mit diazotierter Sulfanilsäure gibt diese Substanz einen in Wasser leicht löslichen Azofarbstoff von orange-rosaroter Farbe, der beim Ansäuern gelb wird. Durch Alkalien wird die Farbe wieder orange-rosarot.

Der diazotierte 4-p-Aminophenylcampher kuppelt mit β-Naphthol zu einem hellroten Azofarbstoff, der in Wasser schwer löslich ist; in Alkalien ist er leicht- und in Äther schwerlöslich. Seine Farbe ändert sich weder durch Säuren noch durch Alkalien.

Moskau, Dezember 1932.

Über die geometrisch-isomeren Platodiglycine

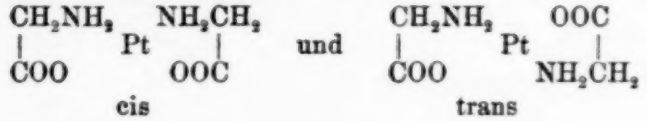
A. A. Grünberg und **B. W. Ptizyn**

(Eingegangen am 28. Dezember 1932)

I.

Die inneren Komplexsalze des Glycins mit verschiedenen Schwermetallen wurden besonders von H. Ley und seinen Mitarbeitern studiert.

Im Jahre 1912 haben Ley und Ficken[1]) die Einwirkung von Glycin auf Kaliumtetrachloroplatoat untersucht und dabei die in silberglänzenden Tafeln krystallisierende Verbindung $Pt.2\,NH_2CH_2COO$ beschrieben. Isomere Verbindungen von derselben Zusammensetzung wurden von den Verfassern nicht gefunden. Unterdessen fordert die Wernersche Theorie zwei cis-trans-isomere Formen jener Zusammensetzung. Die entsprechenden Formeln lauten:



cis trans

Da die Existenz einer derartigen Isomerie vom stereochemischen Standpunkte großes Interesse bieten würde, wiederholten wir die genannte Reaktion und gelangten dabei zu folgenden Ergebnissen.

II.

Die Einwirkung von Glycin auf $K_2[PtCl_4]$

4 g Kaliumtetrachloroplatoat wurden in 40 ccm Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Glycin (4 g) solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die rote Farbe des Tetrachloroplatoats völlig verschwand. Schon während der Erwärmung begann die Ausscheidung eines weißen, in glänzenden Tafeln

[1]) Ley u. Ficken, Ber. **45**, [1], 337 (1912).

krystallisierenden Niederschlages, der mit der von Ley und Ficken beschriebenen Verbindung $Pt.2\,NH_2CH_2COO$ identisch war. Nach der Beendigung der Reaktion wurden aus der Lösung allmählich lange weiße Nadeln eines zweiten Salzes abgeschieden, dessen Löslichkeit weit größer als die des ersten ist. Beide Reaktionsprodukte können durch wiederholtes Krystallisieren voneinander getrennt werden.

Die Gesamtausbeute an rohem Reaktionsprodukt beträgt 65—70% d. Th. Das Filtrat nach der Salzabscheidung ist gelb gefärbt und enthält anscheinend das Monoammin $K[PtCl_2NH_2CH_2COO]$. Die letztere Verbindung ist ungemein leicht löslich in Wasser. Sie wurde von uns nicht näher untersucht.

Tafeln und Nadeln werden im Verhältnisse von ungefähr 3:1 gebildet.

Die Analyse der beiden Reaktionsprodukte ergab folgendes:

a) Tafeln.

$Pt.2\,NH_2CH_2COO$	Ber. Pt 56,85	Gef. Pt 56,89

b) Nadeln.

$Pt.2\,NH_2CH_2COO$	Ber. Pt 56,85	N 8,16
	Gef. „ 56,73, 56,69	„ 8,25

Somit besitzen die beiden Verbindungen die gleiche Zusammensetzung. Die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften zeigt am besten die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser.

Bei 25° beträgt die Löslichkeit der Nadeln 0,178%, die der Tafeln —0,0095%. In heißem Wasser sind die Nadeln viel leichter löslich. Bei den Tafeln ist die Löslichkeitssteigerung schwach ausgeprägt, wodurch die Trennung ermöglicht wird.

Beide Verbindungen sind praktisch Nichtleiter.

III.

Konfigurationsbestimmungen

Die Verbindung von Ley und Ficken ist ungemein schwer löslich nicht nur in Wasser, sondern auch in den meisten organischen und anorganischen Lösungsmitteln, so daß eine direkte Bestimmung des Molekulargewichts unmöglich erscheint. Desto wichtiger war es, sichere Wege zur Konfigurationsbestimmung aufzufinden.

Vorerst versuchten wir zu diesem Zweck die Thioharnstoffmethode anzuwenden. Die Nadeln zeigten dabei ein für die cis-Verbindungen charakteristisches Verhalten; bei den Tafeln stießen wir aber auf Schwierigkeiten, da sich die Verbindung in Thioharnstofflösung unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht auflöst. Das Auflösen findet nur bei anhaltendem Kochen statt, wobei vorwiegend das $[Pt.4CS(NH_2)_2]Cl_2$ gebildet wird. Es könnte daraus der falsche Schluß gezogen werden, daß die Verbindung cis-Konfiguration besäße, aber mit Platotransdiammin angestellte Kontrollversuche haben gezeigt, daß anhaltendes Kochen mit Thioharnstoff sogar die typischen Vertreter der Transdiamminklasse in $[Pt.4CS(NH_2)_2]Cl_2$ umwandeln kann. Um richtige Schlüsse zu ziehen, muß die Thioharnstoffreaktion stets in der schon viele Male beschriebenen Weise angewendet werden. Deshalb mußten wir andere Wege zur Konfigurationsbestimmung suchen. Solch ein Weg ergab sich in der Einwirkung von Salzsäure auf die isomeren Platodiglycine.

A. Die Einwirkung von Salzsäure auf die Platodiglycine

a) Auf die Tafeln

Beim Behandeln mit siedender, sowohl verdünnter, wie konz. Salzsäure werden die Tafeln aufgelöst, worauf eine Ausscheidung eines hellgelben schwerlöslichen, in 6 seitigen Prismen krystallisierenden Niederschlages sofort stattfindet. Die Umwandlung ist beinahe quantitativ.

Die erhaltene Verbindung wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen, bis die Waschflüssigkeit auf Methylrot nicht mehr sauer reagierte.

Die wäßrige Lösung des Salzes zeigt stark saure Reaktion gegen verschiedene Indicatoren und kann mit Laugen titriert werden.

Die Analyse des gewaschenen und bei 110° getrockneten Salzes ergab Werte, die mit der empirischen Formel $PtCl_2 . 2NH_2CH_2COOH$ in Übereinstimmung stehen.

$PtCl_2.2NH_2CH_2COOH$	Ber. Pt 46,89		Cl 17,06	H 0,48
	Gef. „ 46,69, 46,34, 46,72		„ 17,09	„ 0,49

Die Koordinationsstruktur dieser Verbindung wird durch folgende Versuche endgültig festgestellt:

a) Mit Silbernitrat wird AgCl in der Kälte nur allmählich und träge gebildet. Beim Erwärmen wird die Geschwindigkeit dieser Reaktion sehr gesteigert — typisches Verhalten des komplexgebundenen Chlors.

b) Mit Thioharnstoff wird unter den üblichen milden Bedingungen das für die trans-Verbindungen charakteristische gemischte Tetrammin erhalten:

$[Pt.2NH_2CH_2COOH.2CS(NH_2)_2]Cl_2$ Ber. Pt 34,35 Gef. Pt 34,27

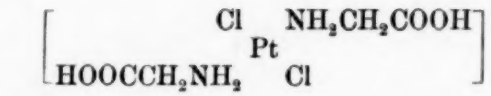
Bei stärkerer Einwirkung von Thioharnstoff werden den schneeweißen Krystallen des gemischten Tetrammin charakteristische gelbe 6 seitige Säulen der Tetrathioharnstoffverbindung beigemengt.

c) Die Einwirkung von Ammoniak wird weiter unten beschrieben.

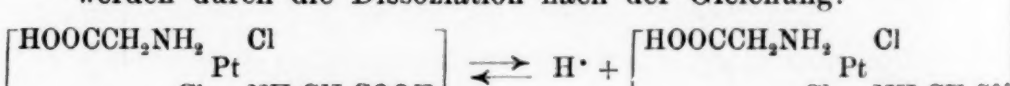
d) Die elektrische Leitfähigkeit beträgt bei 25° 484 mho ($v = 2000$).

e) Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach Michaelis ergab $p_H = 3{,}0 \left(C = \frac{M}{1000}\right)$.

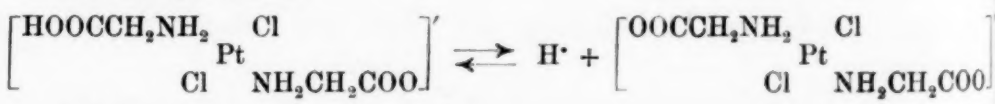
Auf Grund dieser Resultate ergibt sich die Koordinationsformel



Die Größe der Leitfähigkeit, sowie des gemessenen p_H werden durch die Dissoziation nach der Gleichung:



und weiter nach

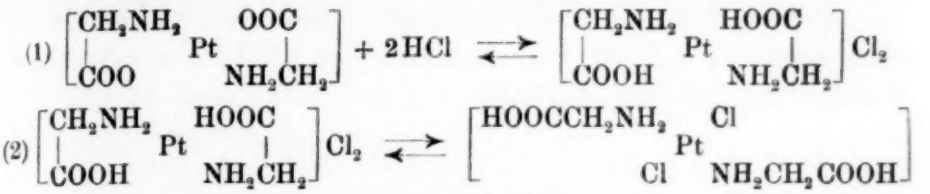


erklärt.

Unter Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe kann die Größenordnung der ersten Dissoziationskonstante zu 10^{-3} geschätzt werden.

Die ermittelte trans-Konfiguration des Dichlorids kann als erster Beweis der trans-Konfiguration des tafelförmigen Platodiglycins von Ley und Ficken gelten.

Die Entstehung des Dichlorids aus den ursprünglichen Tafeln kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Es findet somit, unserer Ansicht nach, zuerst H-Ionanlagerung an die komplexgebundene COO-Gruppe unter Bildung des komplexgebundenen Carboxyls COOH statt und dieses letztere wird wegen sehr schwacher Komplexbindefestigkeit sofort durch das Chlorion ersetzt.

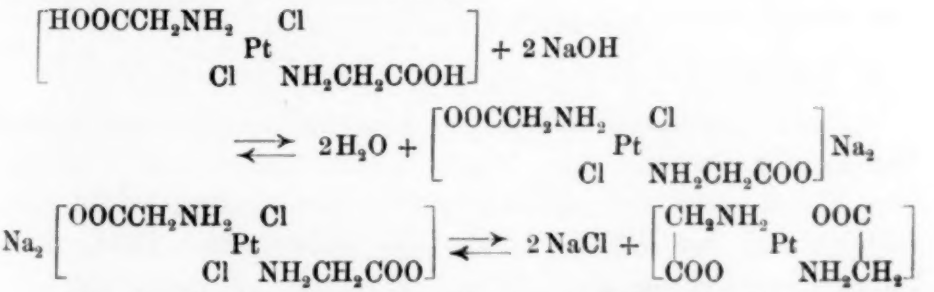
Solch eine Annahme wird durch das weiter unten angeführte Material gestützt. Hier sei nur bemerkt, daß es mehrere Literaturangaben gibt, die den ungesättigten Charakter und die Komplexbindungsfähigkeit der Carboxylgruppe bestätigen. So kennt man Verbindungen, die Fettsäuren als koordinativgebundene Liganden erhalten, z. B. $[Mg.6\,CH_3COOH]Br_2$, bzw. J_2 [1]) sowie die große Assoziationstendenz der Fettsäuren.

Wird die mit n/10-NaOH neutralisierte wäßrige Dichloridlösung eine Zeitlang zum Sieden erhitzt, so bildet sich das ursprüngliche trans-Platodiglycin zurück.

Die Analyse der so erhaltenen, in üblicher Weise gewaschenen und getrockneten Tafeln ergab Werte, die deren Zusammensetzung zweifelsfrei bestätigen.

$Pt.2NH_2CH_2COO$ Ber. Pt 56,85 Gef. Pt 56,86

Der Mechanismus der letztgenannten Reaktion wird durch folgende Gleichungen klargelegt:



Da die Natriumsalze des Glycins praktisch völlig ionisiert sind, so werden ungesättigte NH_2CH_2COO-Gruppen erzeugt,

[1]) Weinland, Komplexverbindungen, 2. Aufl., S. 32.

die zum Ringschluß neigen. Dieser Vorgang wird durch die beim Erhitzen der Lösung eintretende Hydrolyse erleichtert.

Zur weiteren Charakteristik des erhaltenen Dichlorids sei noch erwähnt, daß es beim Erhitzen bei 192° Chlorwasserstoff abzuspalten beginnt.

b) Die Einwirkung von HCl auf die Nadeln

Die Nadeln werden sowohl in konzentrierter, wie in verdünnter (n/10) HCl mit gelber Farbe aufgelöst. Dabei wird gewöhnlich eine kleine Menge einer hellgelben Substanz abgeschieden, die nichts anderes, wie das eben beschriebene trans-Dichlorid darstellt. Dieses Dichlorid wird aus den Spuren von tafelförmigem trans-Platodiglycin gebildet, die auch nach dem Umkrystallisieren den Nadeln noch beigemengt geblieben sind. Bei Einwirkung von Salzsäure auf die Nadeln findet somit eine endgültige Trennung der beiden Isomeren statt.

Das cis-Chlorid ist weit löslicher, so daß es uns bisher nicht gelungen ist, es in völlig reinem Zustande zu isolieren. Deshalb verfuhren wir in folgender Weise: eine abgewogene Menge von Nadeln wurde mit der theoretischen Menge verdünnter Salzsäure beim Erwärmen behandelt, wobei die schon beschriebene gelbe Lösung entsteht. Diese Lösung wurde unter üblichen Bedingungen mit Thioharnstoff behandelt. Das erhaltene Produkt läßt keinen Zweifel an der cis-Konfiguration des Ausgangsmaterials übrig. Über die Einwirkung von Ammoniak und Äthylendiammin auf die Lösung des cis-Dichlorids berichten wir weiter unten.

B. Die Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorderivate der beiden Platodiglycine

a) Die Reaktion mit dem Abkömmling der Tafeln

Beim Ausführen dieser Reaktion hofften wir, vom trans-Dichlorid ausgehend zum schon in der früheren Abhandlung von einem von uns beschriebenen Einwirkungsprodukt des Glycins auf das Nitrat der zweiten Reisetschen Base, d. h. zu der Verbindung

$$\left[\begin{matrix} & NH_3 & NH_2CH_2COOH \\ & Pt & \\ HOOCCH_2NH_2 & & NH_3 \end{matrix}\right]$$ zu gelangen.[1])

[1]) A. Grünberg, Helv. chim. Acta **14**, Fasc. 3, 467 (1930).

Wie leicht ersichtlich, wäre damit ein völlig unabhängiger sicherer zweiter Beweis der trans-Konfiguration der Tafeln von Ley und Ficken erbracht. Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Die Reaktion zwischen dem Dichlorid und Ammoniak verläuft folgendermaßen:

Wird das in kaltem Wasser suspendierte gelbe Dichlorid mit Ammoniak versetzt, so findet sofort Auflösung statt, wobei die Lösung stark gelb gefärbt ist. Beim Kochen wird die Lösung allmählich völlig farblos. Beim Abkühlen wird eine weiße nadelförmige krystallinische Substanz abgeschieden.

Diese Verbindung ist in Wasser in der Kälte sehr schwer löslich, beim Erhitzen wird die Löslichkeit ein wenig gesteigert. Sie enthält kein Chlor, löst sich leicht in angesäuerten Lösungen auf, und deren wäßrige Lösung zeigt ausgeprägt alkalische Reaktion auf Bromthymolblau, aber nicht auf Phenolphthalein. Die Temperatursteigerung vermindert die Alkalinität der Lösung. Die Analyse der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen und bei 110° getrockneten Substanz ergab Werte, die mit der Formel

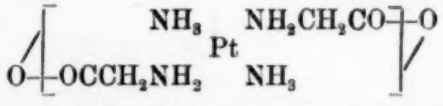
$$Pt.2NH_3.2NH_2CH_2COO$$

gut übereinstimmen.

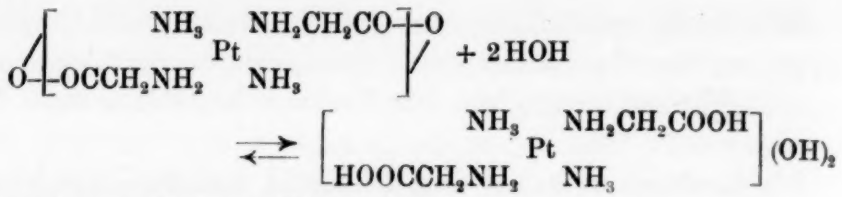
$Pt.2NH_3.2NH_2CH_2COO$	Ber. Pt 51,47	N 14,85
	Gef. „ 51,12, 51,31	„ 14,92

Die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung ist sehr gering. Somit haben wir vor uns einen Vertreter der sehr interessanten Verbindungen, die zugleich Tetrammine und Nichtelektrolyte sind. Es kann als ein schlagendes Beispiel für die Rolle der sekundären Dissoziation aus der inneren Sphäre für die Bestimmung des Koordinationstypus gelten.

Die Entstehungsweise, Analyse und die Gesamtheit der Reaktionen führen zu der Koordinationsformel



Die alkalische Reaktion der Verbindung kommt dadurch zustande, daß die freien (oder richtiger durch den positiven Kern des Komplexes sehr schwach gebundenen) COO-Gruppen zur $H^{\cdot}$-Ionanlagerung nach der Gleichung



in gewissem Maße befähigt sind.[1])

Wird die, mit NH_3 behandelte, trans-Dichloridlösung nach dem Abfiltrieren des eben beschriebenen Tetrammins durch Kochen vom überschüssigen Ammoniak befreit, mit Salzsäure neutralisiert und mit konz. Kalium–Tetrachloroplatoatlösung versetzt, so findet die Ausscheidung eines rotvioletten Tetrachloroplatoats statt. Die Verbindung bildet nadelförmige Krystalle. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, beim Erhitzen ist die Löslichkeit bedeutend. Das trockne Salz zeigt interessante Farbumschläge: bei Zimmertemperatur ist es rotviolett, beim Stehen im Trockenschrank bei 110° wird es grünlichgrau, um beim Abkühlen die ursprüngliche Färbung wieder aufzunehmen. Die wäßrige Lösung des auf das sorgfältigste gewaschenen Salzes zeigt mit Methylrot stark saure Reaktion an.

Die Analysendaten stimmen mit der Formel

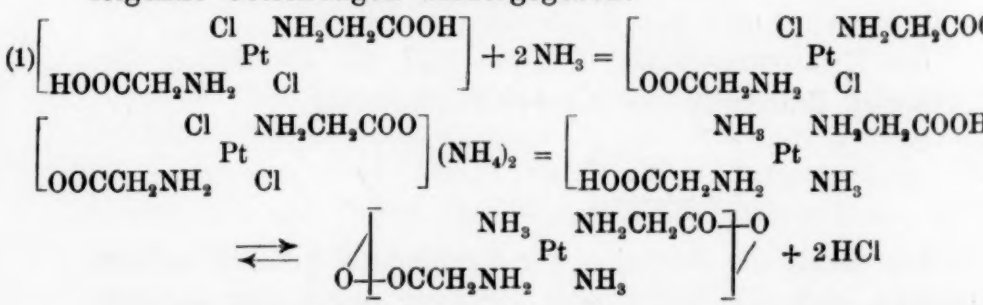
$$[Pt.2NH_3.2NH_2CH_2COOH][PtCl_4]$$

überein.

$[Pt.2NH_3.2NH_2CH_2COOH][PtCl_4]$	Ber. Pt 54,50	Cl 19,83
	Gef. „ 54,35	„ 20,28

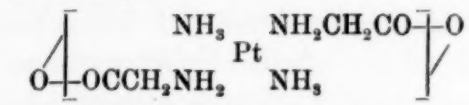
Die ausgeprägt saure Reaktion dieses Tetrachloroplatoats ist in bester Übereinstimmung mit der oben angeführten Koordinationsformel des Tetrammins.

Die Entstehungsweise, sowie die Reaktionen der beiden in diesem Abschnitt beschriebenen Produkte, werden durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

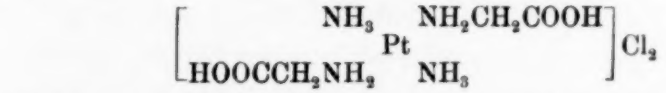


[1]) Wegen der verschiedenen Dissoziationskonstanten der beid koordinativ-gebundenen Glycinmoleküle kommt hier wahrscheinlich d Anlagerung vorwiegend nur eines H^+-Ions in Betracht.

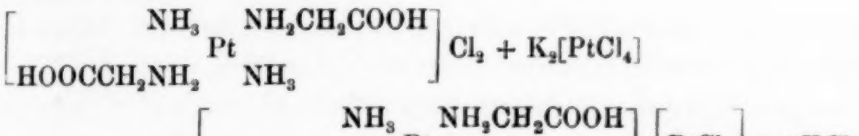
Da die Verbindung



schwer löslich ist, wird deren Hauptmasse aus der Lösung ausgeschieden und so das Gleichgewicht verschoben. Der gelöst gebliebene Anteil dieser Verbindung ist aber teils in Form von

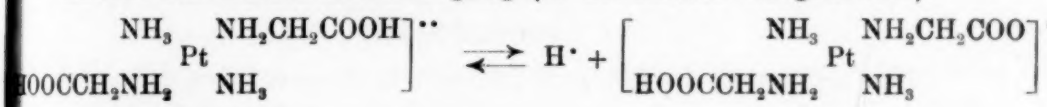


vorhanden und tritt mit $K_2[PtCl_4]$ in die für die Platotetrammine charakteristische Reaktion

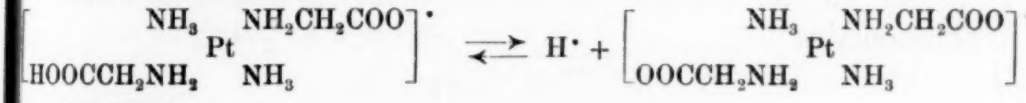


wodurch das beschriebene Tetrachlorplatoat zustande kommt.

Die sauren Eigenschaften dieses Tetrachlorplatoats werden durch den Dissoziationsvorgang (in Ionenform ausgedrückt):

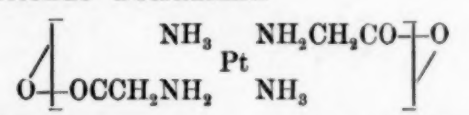


und weiter nach

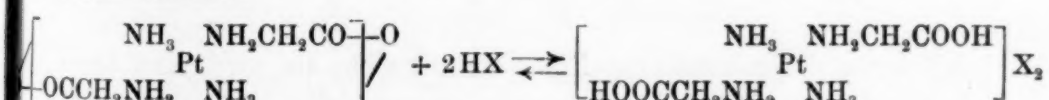


bestimmt.

Das nichtleitende Tetrammin



ist imstande unter Einwirkung verschiedener Säuren Salze nach dem Schema:



zu bilden.

Gemäß ihren basischen Eigenschaften löst sich diese Verbindung leicht in verschiedenen Säuren auf.

Wird sie in verdünnter Salzsäure oder in Essigsäure aufgelöst und darauf in der Kälte mit konz. Salzsäure versetzt, so wird eine ziemlich schwer lösliche, in schiefen Rhomben krystallisierende farblose Verbindung abgeschieden, die mit dem schon früher von einem von uns beschriebenen Glykokollabkömmling der 2. Reisetschen Base völlig identisch ist. Dessen Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\left[\begin{matrix} & NH_3 & & NH_2CH_2COOH \\ & & Pt & \\ HOOCCH_2NH_2 & & & NH_3 \end{matrix}\right] Cl_2$$

Kontrollanalyse:

$[Pt.2NH_3.2NH_2CH_2COOH]Cl_2$	Ber. Pt 43,36	Cl 15,75
	Gef. „ 43,27	„ 15,82

Damit haben wir einen zweiten Beweis der trans-Konfiguration der Tafeln von Ley und Ficken.

Die Entstehung dieses trans-Plato-diammin-diglycins wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\left[\begin{matrix} & NH_3 & & NH_2CH_2CO \\ & & Pt & \\ O & OCCH_2NH_2 & & NH_3 \end{matrix}\right] O + 2HCl$$

$$= \left[\begin{matrix} & NH_3 & & NH_2CH_2COOH \\ & & Pt & \\ HOOCCH_2NH_2 & & & NH_3 \end{matrix}\right] Cl_2$$

In vollem Einklange mit früheren Angaben führt die unter milden Bedingungen ausgeführte Thioharnstoffeinwirkung zur Entstehung der farblosen nadelförmigen Krystalle des gemischten Tetrammins

$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & Thio \\ & Pt & \\ Thio & & NH_3 \end{matrix}\right] Cl_2$$

Beim stärkeren Erhitzen mit überschüssigem Thioharnstoff werden nebenbei kleine Mengen der Tetrathioharnstoffverbindungen gebildet (vgl. S. 145).

Wird die salzsaure bzw. essigsaure Lösung von

$$\left[\begin{matrix} & NH_3 & & NH_2CH_2CO \\ & & Pt & \\ O & OCCH_2NH_2 & & NH_3 \end{matrix}\right] O$$

mit konz. Salzsäure eine Zeitlang gekocht, so wird eine feinkrystallinische schwefelgelbe, sehr schwer lösliche Substanz ausgeschieden, die nichts anderes als das Chlorid der 2. Reisetschen Base darstellt.

$[Pt.2NH_3Cl_2]$	Gef. Pt 65,04	Gef. Pt 64,89

Die trans-Konfiguration dieses Plato-diammin-dichlorids wurde mittels der Thioharnstoffreaktion sicher festgelegt.

Somit haben wir den dritten Beweis der trans-Konfiguration des tafelartigen Platodiglycins.

b) Die Reaktion mit dem Abkömmling der Nadeln

Wird die durch Auflösen der Nadeln in verdünnter Salzsäure erhaltene, von der Beimengung des trans-Dichlorids nach S. 148 befreite Lösung mit konz. Ammoniak beim Erwärmen behandelt, so wird die ursprünglich gelbe Lösung bald entfärbt. Beim Abkühlen wird aus der Lösung nichts ausgeschieden (im Gegensatz zu der trans-Verbindung). Die Zugabe konz. Salzsäure ruft eine Abscheidung einer farblosen, in sechseckigen prismatischen Krystallen krystallisierenden Verbindung hervor. Die Verbindung ist im kalten Wasser ziemlich leicht löslich. Mit $AgNO_3$ gibt sie sofort AgCl. Wird die trockne Verbindung mit konz. H_2SO_4 übergossen, so findet sofort HCl-Ausscheidung statt. Bei mildem Erwärmen mit Thioharnstoff wird ausschließlich die Tetrathioharnstoffverbindung gebildet. Die sorgfältigst gewaschene und bei 110° getrocknete Verbindung zeigt beim Auflösen in Wasser stark saure Reaktion an, so daß sie mit n/10-Laugen quantitativ titriert werden kann (Indikator Methylrot). Ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel

$$Pt.2NH_3.2NH_2CH_2COOH.Cl_2$$

Somit ist sie mit dem schon beschriebenen trans-Platodiammin-diglycin-dichlorid isomer. Sie unterscheidet sich von demselben sowohl durch Krystallform, wie auch durch viel größere Wasserlöslichkeit und durch das Verhalten gegen Thioharnstoff, Salzsäure usw.

Analyse der gewaschenen und bei 110° getrockneten Substanz:

$Pt.2NH_3.2NH_2CH_2COOH.Cl_2$	Ber. Pt 43,36	Cl 15,75	H 0,44
	Gef. „ 43,30	„ 16,28	„ 0,39

Die Zusammenstellung der Entstehungsweise, der Analysendata, des Verhaltens gegen Thioharnstoff und gegen $AgNO_3$ läßt

keinen Zweifel, daß die Verbindung folgende Koordinationsformel besitzt:

$$\left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_2CH_2COOH\\ & Pt & \\ NH_3 & & NH_2CH_2COOH\end{matrix}\right]Cl_2$$

In einer früheren Abhandlung[1]) hat der eine von uns die Einwirkung von Glycin auf die beiden isomeren Plato-diammindichloride studiert und dabei gefunden, daß die Reaktionen in folgender Weise verlaufen:

a) cis-Verbindung:

$$\left[\begin{matrix}NH_3 & & X\\ & Pt & \\ NH_3 & & X\end{matrix}\right] + \begin{matrix}NH_2CH_2\\ |\\ COOH\end{matrix} = \left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_2CH_2\\ & Pt & |\\ NH_3 & & OOC\end{matrix}\right]X + HX$$

b) trans-Verbindung:

$$\left[\begin{matrix}NH_3 & & X\\ & Pt & \\ X & & NH_3\end{matrix}\right] + 2\begin{matrix}NH_2CH_2\\ |\\ COOH\end{matrix} = \left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_2CH_2COOH\\ & Pt & \\ HOOCCH_2NH_2 & & NH_3\end{matrix}\right]X_2$$

Bei der cis-Verbindung fand Ringbildung statt, bei der trans-Verbindung war Ringschluß unmöglich und deshalb wurde ein Produkt gebildet, das auf 1 Atom Pt 2 Glycinmoleküle enthält.

Nun ist es uns gelungen, auf einem Umwege eine cis-Verbindung darzustellen, die ebenfalls 2 Glycinmoleküle auf 1 Platinatom enthält.

Die Darstellungsweise dieser Verbindung wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

$$\left[\begin{matrix}CH_2NH_2 & & NH_2CH_2\\ | & Pt & |\\ COO & & OOC\end{matrix}\right] + 2HCl \longrightarrow \left[\begin{matrix}HOOCCH_2NH_2 & & NH_2CH_2COOH\\ & Pt & \\ Cl & & Cl\end{matrix}\right]$$

$$\left[\begin{matrix}HOOCCH_2NH_2 & & NH_2CH_2COOH\\ & Pt & \\ Cl & & Cl\end{matrix}\right] + 2NH_3$$

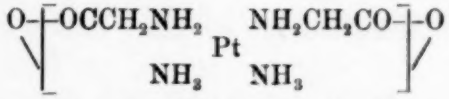
$$= \left[\begin{matrix}HOOCCH_2NH_2 & & NH_2CH_2COOH\\ & Pt & \\ NH_3 & & NH_3\end{matrix}\right]Cl_2$$

Als intermediäres Produkt wird wahrscheinlich auch in diesem Falle die mit der schon beschriebenen Verbindung

$$O\left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_2CH_2CO\\ & Pt & \\ OCCH_2NH_2 & & NH_3\end{matrix}\right]O$$

[1]) A. Grünberg, Helv. chim. Acta 14, Fasc. 3, 466 (1931).

isomere Substanz



gebildet und nur die Löslichkeitsverhältnisse erlaubten uns nicht, dieses Salz in genügender Menge zu gewinnen. Anzeichen für dessen Existenz sind doch zweifellos vorhanden.

Eine eingehendere physiko-chemische Beschreibung der beiden isomeren Plato-diammin-diglycine wird etwas später an einem anderen Orte veröffentlicht werden.

C. Die Einwirkung von Äthylendiammin auf die Chlorderivate der beiden Platodiglycine

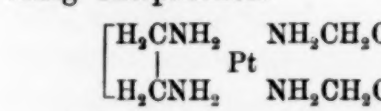
Durch das Studium der Äthylendiammineinwirkung auf die isomeren Dichloride erhielten wir weitere unabhängige Konfigurationsbeweise sowohl für die cis-, wie auch für die trans-Verbindung. Als Reagens wurde eine 20 prozent. Äthylendiamminmonohydratlösung verwendet. Die Bedingungen waren dieselben, wie im Falle des Ammoniaks.

Die Lösung des cis-Dichlorids wird beim Erwärmen mit Äthylendiammin bald entfärbt. Das entstandene Produkt wurde in Form eines Tetrachlorplatoats mittels konz. $K_2[PtCl_4]$-Lösung niedergeschlagen. Die Verbindung bildet rosenrote, nadelförmige Krystalle. Die Lösung der abgesaugten, auf das sorgfältigste mit Alkohol und Äther gewaschenen Verbindung reagiert stark sauer (Indicator Methylrot).

Die Analyse ergab Werte, die der Zusammensetzung

$$[PtEn \cdot 2\,NH_2CH_2COOH][PtCl_4]$$

völlig entsprechen.



Ber. Pt 52,59
Gef. „ 52,23

Die Existenz dieser Verbindung zeigt ohne weiteres, daß die Nadeln cis-Konfiguration besitzen.

Das trans-Dichlorid wird durch Äthylendiammin in $[Pt\,2\,En]Cl_2$ umgewandelt, das mit $K_2[PtCl_4]$ das charakteristische violette Tetrachloroplatoat $[Pt\,2\,En][PtCl_4]$ liefert.

Es werden hier also dieselben Verhältnisse, wie beim Platotransdiammindichlorid, welches mit $En[Pt\,2\,En]Cl_2$ liefert, beobachtet.

Diskussion der Resultate

Nach allem Gesagten ist es klar, daß wir hier mit einem sicher gestellten Fall der geometrischen Isomerie bei Spiranverbindungen vom Typus

zu tun haben. Die beiden im Molekül enthaltenen Ringe sind somit komplanar angeordnet. Die große Mehrzahl der bisher bekannten derartigen Verbindungen, die sich von den vierzähligen Elementen ableiten, besteht nur in einer Form und läßt sich in optische Antipoden zerlegen, was ebenfalls für die tetraedrische Konfiguration spricht.

Soweit es uns bekannt ist, gibt es nur eine einzige Literaturangabe über eine derartige geometrische Isomerie, nämlich die von L. Ramberg, der zwei Modifikationen des Bisäthyl-glykokollato-platins beschrieben hat.[1]) Diese Modifikationen lassen sich durch Bestrahlung sowie beim Erhitzen ineinander umwandeln.

Daß hier wirklich eine cis-trans-Isomerie vorliegt, ist höchst wahrscheinlich, aber doch nicht so streng erwiesen, wie in unserem Falle. Die Abwesenheit einer derartigen Isomerie bei den Platinkomplexen, in denen die Liganden mittels den Stickstoffatomen am Platin haften, hat schon viele Male Zweifel gegen die Gültigkeit des von Werner vorgeschlagenen Modells hervorgerufen. Da es, wegen der ungenügenden Löslichkeit des trans-Isomeren, unmöglich war, direkte Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen, bleibt noch die Möglichkeit vorhanden, daß die Verhältnisse durch die Anwesenheit der Polymerie kompliziert seien. Es muß aber mit voller Bestimmtheit hervorgehoben werden, daß, wenn Polymerie auch stattfände, so kann sie an dem oben Gesagten nichts ändern. Sie wäre nur als eine sekundäre Komplikation der außer allem Zweifel gestellten geometrischen Isomerie zu betrachten.

Die Bedeutung der von uns entdeckten Isomerie für die Stereochemie des zweiwertigen Platins besteht darin, daß sie die plane Konfiguration der dem Typus $Pt2AX_2$ angehörenden

[1]) L. Ramberg, Ber. **43**, 580 (1910); **46**, 3886 (1913).

Platosalze nochmals bestätigt. Somit wird das von H. Reihlen und Hühn[1]) unlängst vorgeschlagene Modell des ausgezogenen Tetraeders überflüssig.

Was aber die von den eben genannten Autoren beschriebene Aktivierung der Verbindungen anbetrifft, so ist diese an sich sehr interessante Erscheinung auf die Fähigkeit der verhältnismäßig komplizierte Liganden enthaltenden Platotetramminsalze, von der planen Konfiguration Abweichungen zu äußern, zurückzuführen.

Es sei hier ausdrücklich betont, daß der eine von uns (A. A. Grünberg) auch in früheren Arbeiten immer darauf hingewiesen hat, daß es keine sicheren Gründe dafür gibt, daß die Konfiguration aller Typen der Platosalze stets streng eine und dieselbe sein müßte.[2]) Bei den Verbindungen des zweiwertigen Platins ist die plane Konfiguration als normal zu betrachten. Abweichungen von diesem Grenzfall sind aber wohl denkbar umsomehr, da man sich gar nicht vorstellen kann, daß es sich um eine echte plane Figur handelt.

Die Konfiguration ist „plan" nur in dem Sinne, daß die Zentren der koordinierten Gruppen sich annähernd in einer Ebene befinden. Dieses Ideal wird wohl nur in wenigen Fällen erreicht. In der Mehrzahl der Platosalze sind wahrscheinlich unbedeutende Abweichungen vorhanden und die Frage besteht nur darin, wo und wann die Konfigurationsdeformation so groß wird, daß die Entstehung einer räumlich asymmetrischen Figur ermöglicht wird, deren Asymmetrie schon durch optische Aktivierung experimentell nachgewiesen sein kann.

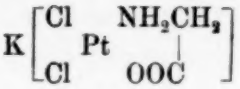
Der Umstand, daß dem zweiwertigen Platinatom die plane Konfiguration eigen ist, kann auch den wellenmechanischen Betrachtungen Paulings entnommen werden.[3])

Die Einwirkung von Glycin auf Kaliumtetrachloroplatoat bietet noch dadurch Interesse, daß dabei gleichzeitig beide Isomeren gebildet werden. Wie bekannt, werden unter derartigen Bedingungen nur die cis-Isomeren gewonnen (die Gesetzmäßigkeit von Peyrone).

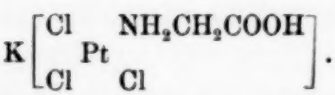
---

[1]) H. Reihlen u. W. Hühn, Ann. Chem. **489**, Heft 1, 42 (1931).
[2]) A. A. Grünberg, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **164**, 207 (1927).
[3]) L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931).

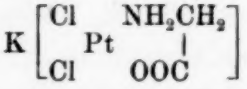
Das eigenartige Verhalten des Glycins kann vielleicht folgende Erklärung finden: die Verbindungen von der Zusammensetzung Pt2Gl werden natürlich nicht unmittelbar gebildet. Intermediär entsteht die Verbindung



und vielleicht auch



Da die COO-Gruppe auf die sich in trans-Stellung befindenden Liganden sehr schwach labilisierend wirkt (im Sinne Tscherniaeff), so sind die beiden Chloratome in



ungefähr gleich reaktionsfähig, so daß die Einwirkung des zweiten Glycinmoleküls sowohl zur cis-, wie auch zur trans-Verbindung führen kann.

Die Frage nach dem, weshalb aber dabei mehr trans-Verbindung gebildet wird, bedarf noch weiterer Forschung.

Leningrad, Platininstitut der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn

Berylliumsalze der Paraderivate der Benzolsulfosäure und ihre Hydrolyse

Von **V. Čupr** und **J. Širůček**

Mit 4 Figuren

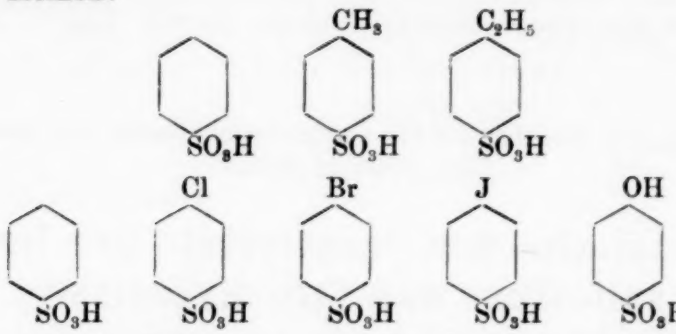
(Eingegangen am 17. Dezember 1932)

Als Fortsetzung[1]) des experimentellen Studiums der Hydrolyse wählten wir die Hydrolysenmessung der von organischen Säuren abgeleiteten Berylliumsalze. Der systematischen Hydrolysenmessung bei Salzen organischer Säuren ließ man bisher nicht die entsprechende Sorgfalt angedeihen, obgleich gerade diese, in Anbetracht der verschiedenen Stärke der Säuren, zahlreiche Versuchsdaten zur Erklärung der Salzhydrolyse zu liefern vermögen. Die Wahl geeigneter organischer Säuren ist aber wegen der beträchtlichen präparativen Schwierigkeiten beschränkt; die von schwachen Säuren abgeleiteten Berylliumsalze unterliegen nämlich bei Isolierung aus der Lösung leicht einer Zersetzung, indem sie ihre Neigung zur Bildung basischer Salze an den Tag legen. Es kommen daher insbesondere die Salze der Carbonsäuren und hauptsächlich der Sulfosäuren in Betracht. In der vorliegenden Abhandlung, der ersten in dieser Richtung, haben wir uns auf die Paraderivate der Benzolsulfosäure beschränkt. Diese Säuren gehören zu den verhältnismäßig starken Säuren und es wurden schon viele ihrer Salze dargestellt.[2])

[1]) V. Čupr, Publications de la faculté des sciences de l'université Masaryk No. 119 (1930); No. 133 (1931); Collection of Czechoslovak Chemical Communications **1**, 377, 467 (1929); Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **198**, 310 (1931); V. Čupr u. O. Viktorin, Publications No. 134 (1931); Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **198**, 364 (1931).

[2]) Beilsteins Handbuch der anorg. Chemie Bd. **11**, 4. Aufl.

Unsere Auswahl folgte der möglichen Hydrolysenabstufung in den Reihen:



Im letzten Falle war eine durch den sauren Charakter der OH-Gruppe bedingte Komplikation zu erwarten.

I. Analytischer Teil

1. Berylliumbestimmung

In Anbetracht des hohen Molekulargewichtes und des geringen Prozentgehaltes an Beryllium weichen die einzelnen Hydrate der untersuchten Salze in ihrer Zusammensetzung nur sehr wenig voneinander ab. Zur Entscheidung über die Anzahl der Krystallwassermoleküle bedurfte es daher verläßlicher Methoden. Wir benutzten die früher ausgearbeitete Pyrophospbatmethode[3]), die wir mittels Analysen von reinem umkrystallisiertem Berylliumsulfat[4]) bei Gegenwart von Anionen der betreffenden Sulfosäuren überprüften. Weiter bedienten wir uns der Methode von A. Jílek und J. Koťa[5]), die auf der Fällung des Berylliums durch Hydrazincarbonat als basisches Carbonat beruht, und auf der Überführung desselben in Oxyd durch Glühen. Bei der Pyrophosphatmethode fanden wir um die erwarteten Werte schwankende Ergebnisse. Die Methode von Jílek und Koťa ist im Vergleich zu unserer Methode einfacher und rascher; in Übereinstimmung mit den Autoren dieser Methode finden wir bei Anwesenheit von SO_4''-Ionen etwas höhere Resultate. Die direkte Berylliumbestimmung

[3]) V. Čupr, Ztschr. analyt. Chem. 76, 173 (1929); Chemické Listy 23, 621 (1929).

[4]) V. Čupr u. H. Šalanský, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 176, 173 (1928).

[5]) A. Jílek u. J. Koťa, Collection 2, 571 (1930); Chemické Listy 24, 485 (1930).

durch Glühen der Salze zu Oxyd, führt, der nicht ausreichenden Genauigkeit wegen[6]), nicht zum Ziele. Wir ersahen dies sowohl aus eigenen Versuchen, als auch aus den von N. N. Sidgwick und N. B. Lewis[7]) ausgeführten Analysen des Berylliumbenzolsulfonats und aus der Analyse des Berylliummethylbenzolsulfonats, die außer von den eben genannten Autoren auch von P. Pfeiffer, Th. Fleitmann und R. Hansen[8]) durchgeführt worden ist.

2. Säurebestimmung

Die Probe wurde mittels 0,1-normaler Kalilauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Durch die so erzielten Ergebnisse wird bei Umrechnung auf Schwefel in der Sulfogruppe auch die Entscheidung über die Anzahl der Krystallwassermoleküle möglich gemacht. Diese, von B. Bleyer und A. Moormann[9]) stammende Titriermethode beruht auf der Hydrolyse der Berylliumsalze. Auf ähnliche Weise wurde die Schwefelbestimmung von J. V. Dubský[10]) in Ferribenzolsulfonat und von J. V. Dubský mit H. Frank[11]) in einigen Aluminiumsalzen der Sulfosäuren durchgeführt, hierunter auch im p-Oxybenzolsulfonat.

Das von uns gewählte Verfahren war folgendes: es wurde titriert zur schwach violetten Färbung, worauf die titrierte Lösung am Wasserbad mäßig erwärmt wurde, bis zum Verschwinden der rosa Färbung. Falls die Färbung nach der Abkühlung nicht von neuen erschien, wurde ein weiterer Tropfen Kalilauge zugegeben. Das Erwärmen und Abkühlen wurde so oft wiederholt, bis durch die Abkühlung die schwach rosa Färbung zurückkam. Durch dieses Verfahren wurde ein sehr deutlicher Endpunkt der Titration erzielt. Bloß beim Berylliumoxybenzolsulfonat versagte die Titration. Der Farbenumschlag

---

[6]) L. Moser u. J. Singer, Monatsh. 48, 676 (1927).

[7]) N. V. Sidgwick u. N. B. Lewis, Journ. chem. Soc. 127, 1290 (1926).

[8]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, dies. Journ. [2] 128, 58 (1930).

[9]) B. Bleyer u. A. Moormann, Ztschr. analyt. Chem. 51, 364 (1912).

[10]) J. V. Dubský, dies. Journ. 90, 61 (1914).

[11]) J. V. Dubský u. H. Frank, dies. Journ. [2] 93, 161 (1915).

war undeutlich und der Verbrauch der Kaliumhydroxydlösung war größer, als die der Neutralisation der SO_3H-Gruppe entsprechende Menge. Dieses Verhalten wird durch den Einfluß der Oxygruppe, deren saurer Charakter hier zur Geltung kommt, erklärt.

Wir hatten die Absicht, zur gravimetrischen Schwefelbestimmung in einigen Berylliumsalzen die Cariussche Methode[12]) in Verbindung mit der Vorschrift von F. L. Hahn[13]) zu wählen, von deren Anwendbarkeit wir uns im voraus durch eine ganze Reihe von Analysen des Kaliumsulfats überzeugt hatten. Das zur Analyse bestimmte Kaliumsulfat wurde durch zweimalige Krystallisation von Mercks Präparat (p. a.) bereitet und bei 200° getrocknet. Das Tropfglas für die untersuchte Kaliumsulfatlösung ersetzten wir bei manchen Versuchen durch eine Pipette (20 cm^3), die bei beiden Marken mit einer Skala versehen war. Sowohl die Pipette als auch die einzelnen Teilstriche der erwähnten Skalen waren kalibriert. Der Fehler bei der Abmessung des Volumens der Kaliumsulfatlösung war kleiner als 0,005 cm^3, was bei einer 0,5 molaren Lösung einen Fehler von ungefähr $\pm$ 0,06 mg $BaSO_4$ ausmacht.

Der Platintiegel mit dem geglühten Bariumsulfat wurde in einem Wägegläschen gewogen, das durch ein ähnliches leeres Wägegläschen auf der anderen Seite der Waage ausgeglichen wurde. Beide Gefäße waren in gleichen Exsiccatoren mit Phosphorpentoxyd, deren Vorrichtung das Schließen der Wägegläschen nach Abkühlung der Tiegel ohne Öffnung der Exsiccatoren ermöglichte.

Unsere Erfahrungen mit Hahns Methode waren durchweg gute; es wurde dabei eine Verkürzung des Zeitraums zwischen Fällung und Filtration erreicht und ebenso leichtes Waschen und Separieren des Bariumsulfatniederschlags, der an den Wänden des Gefäßes, in dem die Fällung ausgeführt wurde, nicht haftete. Ein gewisser Nachteil beruht darin, daß man die Konzentration der SO_4-Ionen ungefähr kennen muß, um bei der Fällung das richtige Verhältnis zwischen den zu-

---

[12]) Carius, Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 129 (1865); Ztschr. analyt. Chem. **4**, 451 (1865).

[13]) F. L. Hahn, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **126**, 257 (1922).

fließenden Lösungsmengen des Bariumchlorids und des Sulfats einzuhalten, denn ersteres soll in mäßigem Überschuß zugegeben werden. Die Fällung wird oft von einem Verspritzen der Lösung begleitet; deshalb wurde während der Fällung mechanisch gerührt.

Der Mittelwert von 10 Bestimmungen beträgt 99,83 % der eingewogenen Gesamtmenge, während der Durchschnitt von 6 Analysen, die gleichzeitig nach der gebräuchlichen Methode von E. Hintz und H. Weber[14]) ausgeführt wurden, etwas kleiner ist, nämlich 99,55 %.

Aus zahlreichen experimentellen Arbeiten[15]) geht hervor, daß die gewichtsanalytische Bestimmung einerseits von einem negativen, durch die Löslichkeit des Bariumsulfats verursachten Fehler beschwert und andererseits mit einem positiven Fehler behaftet ist, der durch das Mitreißen fremder Ionen, die sich zum Niederschlag gesellen, verursacht wird. Die Löslichkeit des Bariumsulfats ist zwar sehr gering, kann aber schon deshalb bei genaueren Arbeiten nicht vernachlässigt werden, weil sie nicht konstant ist. Sie hängt von der Größe der Körner[16]), von der Gegenwart verschiedener Ionen[17]) in der Lösung ab und von deren Azidität[18]); ja nicht einmal die Wachstumsgeschwindigkeit der Kryställchen, also die Fällungsdauer[19]), bleibt ohne Einfluß auf die Löslichkeit des ausgefällten Bariumsulfats. Der positive Fehler wird durch Adsorption[20]) anderer Salze oder durch die Bildung komplizierter[21]) bzw. komplexer[22]) Verbindungen erklärt, oder durch die Entstehung

---

[14]) E. Hintz u. H. Weber, Ztschr. analyt. Chem. **45**, 31 (1906).

[15]) Vgl. die weiter angeführten Arbeiten, worin die Literatur genauer angegeben ist.

[16]) G. A. Hullet, Ztschr. phys. Chem. **38**, 385 (1901).

[17]) M. J. van't Kruys, Ztschr. analyt. Chem. **49**, 393 (1910).

[18]) I. M. Kolthoff u. E. H. Vogelenzang, Ztschr. analyt. Chem. **58**, 49 (1919).

[19]) Karaoglanov, Ztschr. analyt. Chem. **56**, 417, 487, 561 (1917); **57**, 77, 113 (1918).

[20]) T. W. Richards, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **23**, 383 (1900).

[21]) G. A. Hulett u. L. H. Duschak, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **40**, 196 (1914).

[22]) R. Silberberger, Monatsh. **25**, 220 (1904); D. Balarew, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **123**, 69 (1922).

fester Lösungen[23]) des Bariumsulfats mit anderen Salzen auszulegen versucht.

Die Genauigkeit der einzelnen Vorschriften hängt von der Kompensation der eben erörterten Fehler ab. Daß es sich auch bei Hahns Methode teilweise um eine solche Kompensation handelt, zeigen unsere Bestimmungen des übriggebliebenen gelösten Bariumsulfats. Das Filtrat wurde samt der Waschlösung auf einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand in warmem, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gelöst. Der abgetrennte Rückstand wurde zur Gewichtskonstanz geglüht. Das okkludierte Bariumchlorid wurde nach G. A. Hullet und L. H. Duschak[21]) bestimmt. Das Bariumsulfat wurde nach der Analyse in konz. Schwefelsäure gelöst und der durch Erhitzen ausgetriebene Chlorwasserstoff wurde entweder in einer Silbernitrat- oder Natriumcarbonatlösung aufgefangen. Ähnliche Vorrichtungen vgl. in unseren Arbeiten über Absorption von gasförmigem Chlorwasserstoff in Schwefelsäure.[24]) Das Durchleiten gründlich gereinigter Luft dauerte 3—4 Stunden, was zur vollständigen Austreibung des Chlorwasserstoffs genügte. Die gefundene Chlorwasserstoffmenge wurde auf Bariumchlorid umgerechnet und von der Bariumsulfatmenge des Eindampfrückstandes abgezogen. Auf diese Weise sollten die Resultate in der 2. Kolonne der Tab. 1 korrigiert werden. Die Korrektion ist eine positive und ist im Durchschnitt bei beiden Methoden kleiner als 1 mg. Trotzdem diese Verbesserung, in Anbetracht der möglichen Okkludierung auch anderer Salze, nicht überschätzt werden soll, hat sie doch wegen ihres Vorzeichens eine gewisse Berechtigung, was aus der Übersicht der gefundenen Mittelwerte erhellt:

	Direkt gefundene Werte	Korrigierte Werte
Hahn	99,83	100,19
Hintz und Weber . .	99,55	99,70

3. Wasserbestimmung

Abgewogene Mengen der untersuchten Salze wurden in Platintiegeln zur Gewichtskonstanz getrocknet und zwar ent-

[23]) E. A. Schneider, Ztschr. phys. Chem. **10**, 425 (1892).

[24]) V. Čupr, Publications No. 63 (1925); Rec. trav. chim. **46**, 475 (1925).

Tabelle 1

Angewandte Methode	Erwartete $BaSO_4$-Menge mg	Gefunden $BaSO_4$ mg	Umgerechnet auf %	Gefunden $BaSO_4$ im Eindampfrückstand mg	Ausgerechnete Menge von $BaCl_2$ mg	Korrigierte Menge $BaSO_4$ mg	Umgerechnet auf %
F. L. Hahn	233,2	232,7	99,79	0,8	0,4	233,1	99,96
	233,2	231,9	99,44	1,7	0,4	233,2	100,43
	236,2	235,0	99,49	1,7	0,3	236,7	100,08
	232,9	232,6	99,87	1,1	0,4	233,3	100,17
	234,7	234,4	99,83	0,7	0,4	234,6	99,96
	237,6	237,3	99,87	0,4	0,4	237,3	99,87
	236,5	235,4	99,53	0,8	0,4	235,8	99,70
	232,2	232,8	100,25	1,1	0,6	233,3	100,47
	235,0	234,8	99,91	2,1	0,5	236,4	100,60
	235,0	235,6	100,26	0,9	0,6	236,5	100,64
E. Hintz und H. Weber	231,7	230,0	99,27	0,9	0,5	230,9	99,44
	238,1	237,8	99,87	1,3	0,5	239,1	100,21
	617,0	614,4	99,58	1,6	0,7	616,0	99,84
	620,4	619,7	99,89	1,7	0,9	621,4	100,16
	229,4	227,8	99,30	1,9	1,3	227,8	99,30
	234,8	233,4	99,40	0,9	1,3	233,0	99,23

weder bei atmosphärischem Druck oder in einem Vakuumtrockenschrank (p-Oxybenzolsulfonat und p-Äthylbenzolsulfonat). Die Erfahrung lehrte, daß es gut ist, das Salz vorerst teilweise bei niedrigerer Temperatur zu trocknen. Die vollständige Entfernung des Wassers bei erhöhter Temperatur bietet dann keinerlei Schwierigkeiten. Auch wird so dem Schmelzen der Probe vorgebeugt, das zähes Festhalten von Wasser in der getrockneten Probe zu verursachen pflegt. Die Temperatur bewegte sich bei diesen Versuchen zwischen 60 und 165°. Die Figuren veranschaulichen den prozentuellen Wasserverlust während des Trocknens. (Die zahlenmäßigen Belege sind in der Dissertation von J. Širůček angegeben.) In der Fig. 1 ist auch die Temperatur, bei der mit der Probe gearbeitet wurde, graphisch dargestellt. Aus der Wasserbestimmung erhellt nicht nur die Zusammensetzung des Hydrats, sondern auch die Beständigkeit des wasserfreien Salzes während eines ausreichend langen Zeitraumes. Die Rückstände nach der Wassergehaltsbestimmung waren bei allen analysierten Salzen leicht in Wasser löslich und in der klaren Lösung wurde der

Berylliumgehalt mittels der Pyrophosphatmethode bestimmt. Die Analysen stimmten gut auf wasserfreie Salze.

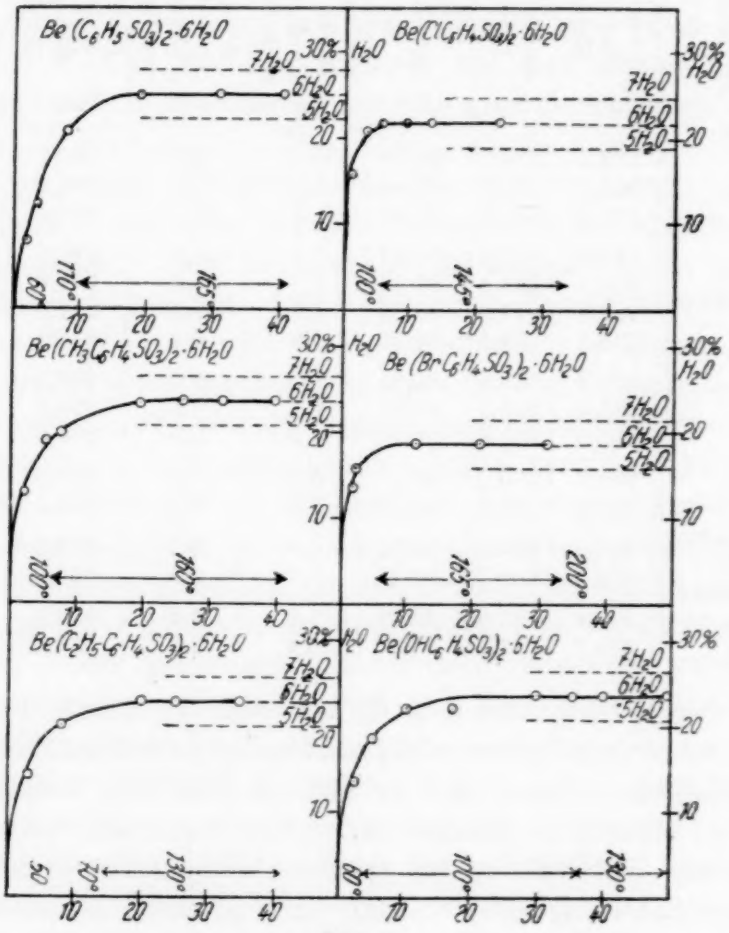


Fig. 1

II. Bereitung und Analyse der Bariumsalze

Die benutzten Bariumsalze wurden entweder durch Umkrystallisieren von Kahlbaum-Präparaten (p-Oxybenzolsulfonat und p-Methylbenzolsulfonat) bereitet oder durch Umkrystallisieren von Produkten, die durch Neutralisation der von uns bereiteten Benzolsulfosäuren mittels Bariumcarbonat gewonnen wurden (Benzolsulfonat, p-Äthylbenzolsulfonat, p-Chlorbenzolsulfonat, p-Brombenzolsulfonat, p-Jodbenzolsulfonat). Die Sulfonierung der betreffenden Kohlenwasserstoffe verlief durchweg glatt. Details hierüber finden sich in J. Širučeks nicht gedruckter Dissertation. Da wir aus älterer Literatur schöpften,

wurden die erhaltenen Salze auf ihren Bariumgehalt hin überprüft, was zur erfolgreichen Durchführung einer doppelten Fällung bei der Berylliumsalzbereitung erforderlich war. Unsicher war die Wassergehaltsangabe beim Baryumchlorbenzolsulfonat. R. Otto und L. Brummer[25]) führen es als Monohydrat an und Glutz[26]) beschrieb es als Dihydrat, das bei 130° sein Krystallwasser verliert. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie Bd. XI, S. 54 schreibt das Dihydrat fälschlich R. Otto und L. Brummer zu. Unsere Versuche sprechen zugunsten des Monohydrates. Eine gleich nach der Krystallisation und Zentrifugierung entnommene, dem äußeren Anschein nach trockene Probe, enthält 23,69 % Ba, was zur Annahme eines Trihydrats berechtigt (ber. 23,91 % Ba). Aus dem stetigen Wasserverlust einer anderen Probe bei Zimmertemperatur können wir auf kein anderes beständiges Hydrat dieses Salzes als auf das Monohydrat schließen. Die Angabe von Glutz ist wohl das Ergebnis einer zufällig entnommenen Probe. Ein ähnliches Beispiel raschen Verwitterns erwähnt G. Städeler[27]) beim Bariumoxybenzolsulfonat.

Die Zusammensetzung der weiterhin verwendeten Bariumsalze wird in Tab. 2 angegeben, worin auch Hinweise auf die Literatur zu finden sind. Das Methylbenzolsulfonat und Brombenzolsulfonat wurden vor der Analyse bei 180° getrocknet.

III. Bereitung und Analyse der Berylliumsalze

Die Berylliumsalze wurden durch freie Krystallisation der auf dem Wasserbade konz. Lösungen bereitet, die durch doppelte Umsetzung von Berylliumsulfat mit dem betreffenden Bariumsalz bereitet waren. Die doppelte Umsetzung wurde langsam auf dem Wasserbad ausgeführt, wobei gerührt wurde, so daß sich grobkörniges, leicht filtrierbares Bariumsulfat bildete. Zur Trennung des Bariumsulfates und der auskrystallisierten Salze von der Mutterlauge bedienten wir uns einer Zentrifuge. Alle in dieser Abhandlung erwähnten Berylliumsalze lassen sich trotz ihrer beträchtlichen Löslichkeit in

[25]) R. Otto u. L. Brummer, Ann. Chem. **143**, 102 (1867).
[26]) Glutz, Ann. Chem. **143**, 184 (1867).
[27]) G. Städeler, Ann. Chem. **120**, 78 (1861).

Tabelle 2

Analyse der zu doppelter Fällung verwendeten Bariumsalze

Analysiertes Salz	Gefunden Ba %	Theoretischer Gehalt Ba %
Benzolsulfonat[28]	29,35	29,25
$Ba(C_6H_5SO_3)_2 . H_2O$	29,20	
p-Methylbenzolsulfonat[29], [30]	28,68	28,64
$Ba(CH_3C_6H_4SO_3)_2$	28,58	
p-Äthylbenzolsulfonat[31]	26,91	27,06
$Ba(C_2H_5C_6H_4SO_3)_2$	26,99	
p-Chlorbenzolsulfonat[25], [26]	25,56	25,51
$Ba(ClC_6H_4SO_3)_2 . H_2O$	25,51	
p-Brombenzolsulfonat[32]	22,64	22,54
$Ba(BrC_6H_4SO_3)_2$	22,46	
p-Jodbenzolsulfonat[33]	19,46	19,53
$Ba(JC_6H_4SO_3)_2$	19,58	
p-Oxybenzolsulfonat[34]	25,53	25,55
$Ba(OHC_6H_4SO_3)_2 . 3H_2O$	25,43	

Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren, so daß es — besonders für die Hydrolysenmessung — möglich ist, sie vollkommen rein darzustellen. Wir machen auf diesen Umstand aufmerksam, um den eventuellen Einwand — die Produkte könnten durch Ortho- oder Metaderivate der zugehörigen Sulfosäuren verunreinigt sein — von vornherein zu widerlegen. Schon von den Bariumsalzen selbst können wir mit Rücksicht auf die mehrmalige Krystallisation bei ihrer Bereitung behaupten, daß sie ausschließlich Salze der Paraderivate vorstellen.

Bei allen weiterhin angeführten Berylliumsalzen wurde die Analyse nach 24 stündigem Trocknen an der Luft ausgeführt

[28]) A. Freund, Ann. Chem. **120**, 78 (1861).
[29]) W. Kelbe, Ber. **16**, 622 (1883).
[30]) K. Vallin, Ber. **19**, 2953 (1886).
[31]) L. Sempotowski, Ber. **22**, 2663 (1889).
[32]) E. Nölting, Ber. **8**, 594 (1875).
[33]) W. Körner u. Paternó, Gazz. chim. ital. 2, 448 (1872); V. Lenz, Ber. **10**, 1135 (1877); A. C. Langmuir, Ber. **28**, 91 (1895).
[34]) A. Freund, Ann. Chem. **120**, 85 (1861); Ch. Pratt, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 924 (1909); G. Städeler, Ann. Chem. **144**, 295 (1867).

und ihre Beständigkeit wurde durch zeitweises Wägen der einige Tage bzw. Wochen frei an der Luft stehenden Probe überprüft. Die Analysen sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3

Analyse der Berylliumsalze

Analysiertes Salz	Gefunden				Theoret. Gehalt		
	Be % als $Be_2P_2O_7$	Be % als BeO	S %	H_2O %	Be %	S %	H_2O %
$Be(C_6H_5SO_3)_2.6H_2O$	2,078 2,079	2,101	14,80 14,82	25,07 25,16	2,091	25,06	14,87
$Be(CH_3C_6H_4SO_3)_2\ 6H_2O$	1,945 1,966	1,974	13,95 13,93	23,47 23,54	1,964	23,53	13,96
$Be(C_2H_5C_6H_4SO_3)_2.6H_2O$	1,832 1,873	1,873	13,00 13,09	21,76 21,92	1,851	22,18	13,16
$Be(ClC_6H_4SO_3)_2.6H_2O$	1,788 1,785	1,816	12,80 12,85	21,59 21,67	1,803	21,61	12,82
$Be(BrC_6H_4SO_3)_2.6H_2O$	1,534 1,538	1,552	10,83 10,86	18,18 18,19	1,531	18,35	10,88
$Be(OHC_6H_4SO_3)_2.6H_2O$	1,934 1,926	1,952	13,89*) 13,82	23,19 23,15	1,947	23,33	13,84
$Be(C_6H_5SO_3)_2$	2,768 2,752	—	—	—	2,791	—	—
$Be(CH_3C_6H_4SO_3)_2$	2,537 2,549	—	—	—	2,568	—	—
$Be(C_2H_5C_6H_4SO_3)_2$	2,338 2,359	—	—	—	2,378	—	—
$Be(ClC_6H_5SO_3)_2$	2,318 2,293	—	—	—	2,300	—	—
$Be(BrC_6H_4SO_3)_2$	1,885 1,891	—	—	—	1,875	—	—
$Be(OHC_6H_4SO_3)_2$	2,507 2,571	—	—	—	2,568	—	—

*) Nach Carius.

1. Das Berylliumbenzolsulfonat, $Be(C_6H_5SO_3)_2.6H_2O$

Das Berylliumbenzolsulfonat bildet farblose, an der Luft beständige Blättchen. Dieses Salz erwähnen N. V. Sidgwick und N. B. Lewis[7]) (a. a. O.) und schreiben ihm 4 Mol. Krystallwasser zu, während P. Pfeiffer und seine Mitarbeiter (a. a. O.)

es als Hexahydrat schildern, ohne die erwähnte Arbeit zu zitieren. Unsere Analysen weisen auf das Hexahydrat hin. Pfeiffers Angabe über die Hygroskopizität dieses Salzes können wir nicht bestätigen. Wir konnten uns durch die Gewichtskontrolle der frei an der Luft belassenen Probe davon überzeugen, daß sie nicht hygroskopisch war. Im Laufe von 3 Tagen blieb das Gewicht der Probe praktisch unverändert

2. Das Berylliummethylbenzolsulfonat,
$Be(CH_3C_6H_4SO_3)_2.6H_2O$

bildet feine, farblose, an der Luft beständige Nadeln. Auch dieses Salz haben N. V. Sidgwick und N. B. Lewis als Tetrahydrat beschrieben. In Übereinstimmung mit P. Pfeiffer bestimmten wir es als Hexahydrat.

3. Das Berylliumäthylbenzolsulfonat,
$Be(C_2H_5C_6H_4SO_3)_2.6H_2O$

bildet farblose, nadelförmige Kryställchen, die an der Luft beständig sind. Bei erhöhter Temperatur schmilzt es, bei einer Temperatur über 100° zersetzt es sich, wobei es braun bis schwarz wird. Im Vakuumschrank (ungefähr 5 cm Hg) kann man ihm nach vorhergehenden Trocknen bei 50° das Wasser ohne Zersetzung entziehen (vgl. Fig. 1).

4. Das Berylliumchlorbenzolsulfonat,
$Be(ClC_6H_4SO_3)_2.6H_2O$

bildet farblose an der Luft beständige Nadeln.

5. Das Berylliumbrombenzolsulfonat,
$Be(BrC_6H_4SO_3)_2.6H_2O$

bildet farblose Täfelchen oder Nadeln, die an der Luft verwittern. Im Laufe von 4 Wochen verlieren 0,5006 g der Salzprobe 0,0231 g, d. i. 4,62 % an Gewicht. Der Gewichtsverlust für 1 Mol. Wasser beträgt 2,51 %, für 2 Mol. 5,23 %.

6. Versuch der Gewinnung von Berylliumjodbenzolsulfonat

Es ist uns nicht gelungen das Berylliumjodbenzolsulfonat darzustellen. Die durch doppelte Umsetzung gewonnene und

auf dem Wasserbad eingeengte Lösung von Bariumjodbenzolsulfonat und Berylliumsulfat bildete keine Krystalle. Die Lösung dickte sich bloß zu einem viscosen, festen Sirup ein; durch weiteres Trocknen wurde sie in eine breiige Masse verwandelt. Alle anderen Versuche wie einerseits das Stehenlassen der Lösung an der Luft zur Erzielung freier Krystallisation und andererseits im Exsiccator über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure hatten ebensowenig Erfolg. Es gelang weder das Ausfällen mit Äthylalkohol, noch die Krystallisation derselben Lösung. Immer blieb die Masse breiig. Auch unter dem Mikroskop waren keine Kryställchen zu erblicken.

7. Das Berylliumoxybenzolsulfonat, $Be(OHC_6H_4SO_3)_2 . 6H_2O$

bildet durchsichtige, an der Luft beständige Nadeln oder säulenförmige Krystalle. Während des Trocknens bei gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Salz, indem es sich rot färbt und Phenol entweichen läßt. Bei vermindertem Druck (ungefähr 5 cm Hg) kann man es nach vorherigem Trocknen bei 60° ohne Zersetzung und Schmelzen in das wasserfreie Salz überführen.

IV. Messung der Hydrolyse.

Die Lösungen der untersuchten, zur Hydrolysenmessung bestimmten Berylliumsalze wurden durch Abwägen der entsprechenden Menge festen Salzes und durch Auflösen in der Kälte bereitet. Es wurde keinerlei Einfluß der Bereitung der Lösungen auf deren Messung beobachtet. Die Bereitung der Lösung durch doppelte Umsetzung des Berylliumsulfats und des entsprechenden Bariumsalzes, war wegen der geringen Löslichkeit der Bariumsalze nicht möglich. Auf besondere Schwierigkeiten stießen die Versuche mit dem Berylliumjodbenzolsulfonat, das wir nicht zu isolieren vermochten. Die Löslichkeit des Bariumjodbenzolsulfonats ist so gering, daß es sich bei Zugabe von Bariumchlorid aus der Lösung ausscheidet.

Die 0,5 und 0,25 molaren Lösungen wurden mit Hydrochinonchinhydronelektroden[35]) gemessen. Von der Sättigung

[35]) E. Biilmann, Bull. Soc. chim. 41, 147 (1927); V. Čupr, Referat in Chemické Listy 23, 81 (1929).

der untersuchten Lösung mit beiden Komponenten überzeugten wir uns jedesmal durch wiederholte Erwärmung auf 32° und nachherige Abkühlung auf die Temperatur des Thermostats, nämlich auf 20°. Zur Messung verdünnterer Lösungen benutzten wir die einfache Chinhydronelektrode mit Chinhydron, das wir vor der Messung aus heißem Wasser (80°) umkrystallisieren ließen und mittels Zentrifuge von der Mutterlauge befreiten.

Die elektromotorische Kraft der gemessenen Kette blieb häufig 24 Stunden und auch länger in den Grenzen 1 Millivolts konstant. In Tab. 4 sind größtenteils die Mittelwerte wenigstens zweier Messungen angegeben, die niemals um mehr als 1 Millivolt voneinander abweichen.

Tabelle 4

Hydrolyse der Berylliumsalze bei 20°

Molare Konzentration	Benzolsulfonat		Methylbenzolsulfonat		Äthylbenzolsulfonat	
	EMK.*)	p_H	EMK.	p_H	EMK.	p_H
0,5	−0,1128	1,94	−0,1124	1,93	−0,1129	1,94
0,25	−0,1354	2,33	−0,1359	2,34	−0,1375	2,37
0,10	−0,1638	2,82	−0,1636	2,81	−0,1643	2,83
0,05	−0,1785	3,07	−0,1788	3,08	−0,1799	3,10
0,025	−0,1933	3,33	−0,1930	3,32	−0,1936	3,33
0,01	−0,2105	3,62	−0,2095	3,60	−0,2113	3,64
0,005	−0,2228	3,83	−0,2233	3,84	−0,2231	3,84

Molare Konzentration	Chlorbenzolsulfonat		Brombenzolsulfonat		Oxybenzolsulfonat	
	EMK.	p_H	EMK.	p_H	EMK.	p_H
0,5	−0,1124	1,93	−0,1129	1,94	−0,1124	1,93
0,25	−0,1339	2,30	−0,1351	2,32	−0,1367	2,35
0,10	−0,1621	2,79	−0,1607	2,77	−0,1616	2,78
0,05	−0,1778	3,06	−0,1781	3,06	−0,1770	3,05
0,025	−0,1920	3,30	−0,1935	3,33	−0,1914	3,29
0,01	−0,2096	3,61	−0,2091	3,60	−0,2089	3,59
0,005	−0,2222	3,82	−0,2228	3,83	−0,2225	3,83

*) Bezogen auf die normale Wasserstoffelektrode

Fig. 2 zeigt das Elektrodengefäß mit dem Schliff (*s*), durch welchen die gemessene Lösung elektrolytisch über eine konz. Kaliumchloridlösung mit Kalomelelektrode kommuniziert. Durch Lockerung des Schliffes kann man die sich einstellenden Diffusionspotentiale kontrollieren. Diese konnten vernachlässigt werden, da Bjerrums Korrektion für eine normale Lösung

kleiner ist als 1 Millivolt. Und es handelt sich außerdem nur um den Vergleich der gemessenen elektromotorischen Kraft. Für verdünntere Lösungen erfolgt eine praktisch vollkommene Eliminierung der Diffusionspotentiale, wie in einer weiteren, der Messung von Diffusionspotentialen gewidmeten Arbeit gezeigt werden wird. Die Fig. 2 veranschaulicht ebenfalls eine vereinfachte Elektrode mit einem Platindraht, bzw. Platinblech, womit man die Lösung vor der Messung umrühren kann.

Fig. 2

Vor dem Beginn der Hydrolysenmessung der bereiteten Salze kontrollierten wir die Gesamtanordnung durch Messung der elektromorischen Kraft einer Kette, die aus einer 0,5 molaren mit Hydrochinon und Chinhydron gesättigten Berylliumsulfatlösung und aus einer normalen Kalomelelektrode zusammengestellt war. Der gefundene Wert von 0,1302 Volt stimmt sehr gut mit dem für dieselbe Kette schon früher gefundenen Wert von 0,1300 Volt überein. Sonst war die ganze Meßvorrichtung die nämliche wie in den vorhergehenden Abhandlungen über die Hydrolyse, mit dem Unterschied, daß wir zur Kontrolle bei einigen Messungen außer dem K-Potentiometer der Firma Leeds u. Northrup Co. auch den Kompensator nach Feussner der Firma O. Wolf benutzten.

V. Ergebnisse der Hydrolyse

Die für die Hydrolyse gefundenen Daten zeitigten folgende Ergebnisse:

1. Bei allen gemessenen Salzen ist die Azidität der 0,005—0,5 molaren Lösungen praktisch die gleiche. Ihre Abhängigkeit bzw. die Abhängigkeit des p_H von der Verdünnung der Lösung läßt sich mit der 0,1 molaren Konzentration beginnend annähernd durch die Beziehung ausdrücken, die früher — für von starken Säuren (HCl, HBr, HNO_3 und $HClO_4$) abgeleitete Berylliumsalze — gefunden wurde:

$$p_H = - 0{,}87 \log [Be^{\cdot\cdot}] + 1{,}85$$

mit einem Fehler, der geringer ist als 0,1 p_H.

2. Die Azidität aller gemessenen Lösungen bei geringeren Konzentrationen nähert sich der Azidität der von starken anorganischen Säuren abgeleiteten Salzlösungen und bei 0,5 bis

0,1 molaren Konzentrationen liegt sie zwischen der Azidität des Sulfats und Chlorids bzw. Bromids, Nitrats und Perchlorats. In Fig. 3 ist die Abhängigkeit des p_H-Wertes von der Konzentration für Berylliumsulfat, -Benzolsulfonat und -Chlorid eingezeichnet.

3. Bei Verfolgung der Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{[H^{\cdot}]}{[Be^{\cdot\cdot}]}$ von der Konzentration, beobachteten wir das Minimum bei 0,10—0,25 molaren Konzentrationen, also in denselben Grenzen, wie sie bei den übrigen Berylliumsalzen konstatiert worden sind. In der Fig. 4 ist die erwähnte Abhängigkeit für Chlorid und Benzolsulfonat angegeben. Das beobachtete Minimum der

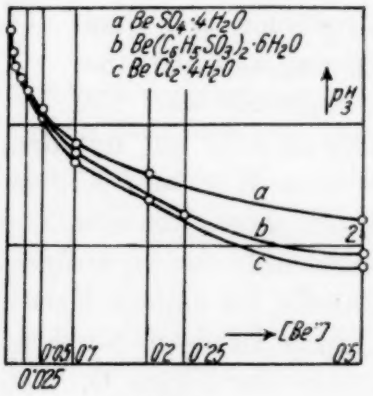


Fig. 3

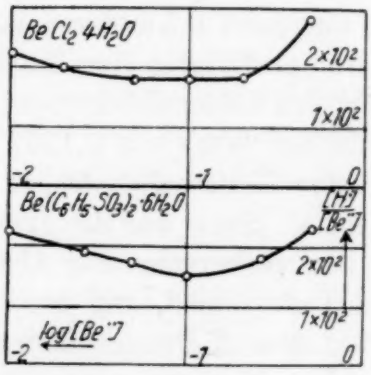


Fig. 4

von Benzolsulfosäurederivaten abgeleiteten Berylliumsalze ist wieder durch den Einfluß der übrigen Ionen auf die Aktivität der Wasserstoffionen zu erklären, wie im Falle des Chlorids und Bromids.

Zusammenfassung

1. Als Fortsetzung des experimentellen Hydrolysenstudiums wählten wir die Hydrolysenmessungen von Berylliumsalzen organischer Säuren und zwar von Paraderivaten der Benzolsulfosäure.

2. Außer den schon bekannten Salzen

$Be(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ | $Be(CH_3C_6H_4SO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$

wurden die bis dahin unbekannten Salze

$Be(C_2H_5C_6H_4SO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ | $Be(ClC_6H_4SO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
$Be(BrC_6H_4SO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ | $Be(OHC_6H_4SO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$

bereitet und analysiert.

3. Die angeführten Salze sind an der Luft beständig, mit Ausnahme des Berylliumbrombenzolsulfonats, das langsam verwittert. Das Berylliumbenzolsulfonat ist nicht, wie Pfeiffer angibt, hygroskopisch. Alle beschriebenen Salze lassen sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisieren und unter bestimmten Bedingungen in wasserfreie Salze überführen.

4. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, das Berylliumjodbenzolsulfonat zu isolieren.

5. Die Azidität bzw. Hydrolyse der Lösungen wurde in 0,5—0,005 molarer Konzentration bei 20° mittels Hydrochinonchinhydron- und Chinhydronelektroden gemessen.

6. Bei allen gemessenen Salzen ist die Azidität in äquivalenten Konzentrationen praktisch die gleiche. Die Abhängigkeit des p_H-Wertes von der Konzentration kann man in verdünnteren Lösungen, mit 0,1 molaren Lösungen beginnend, annähernd durch die früher für Berylliumsalze starker anorganischer Säuren gefundene Beziehung ausdrücken:

$$p_H = - 0{,}85 \log [Be^{\cdot\cdot}] + 1{,}85$$

mit einem geringeren Fehler als 0,1 p_H.

7. In größeren Konzentrationen, bei 0,1—0,5 molaren Lösungen, ist die Azidität der gemessenen Salze geringer als die Azidität der Chlorid- und Bromidlösungen, aber größer als die der Sulfatlösungen.

8. In der Abhängigkeit der Beziehung $\frac{[H^{\cdot}]}{[Be^{\cdot\cdot}]}$ von der Konzentration wurde das Minimum ungefähr in 0,1—0,25 molarer Konzentration beobachtet, also in denselben Konzentrationsgrenzen wie bei den früher studierten Berylliumsalzen.

9. Gelegentlich der Analyse von Berylliumsalzen wurde die Verwendbarkeit unserer Pyrophosphatmethode von neuem bewiesen, wie auch die Brauchbarkeit der Methode von Jilek und Kota zur gravimetrischen Berylliumbestimmung. Ferner wurden die Methoden zur Schwefelsäurebestimmung von F. L. Hahn und von Hintz und Weber miteinander verglichen.

Wir erfüllen hiermit die angenehme Pflicht, den Herren Prof. Dr. B. Kužma und Prof. Dr. A. Šimek für ihre wertvollen Ratschläge zu danken.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Über die Bitterstoffe der Alantwurzel

(IV. Mitteilung über Bitterstoffe)

Von **Karl Fr. W. Hansen**

(Eingegangen am 6. Januar 1933)

In der Komposite Inula Helenium sind mehrere Bitterstoffe enthalten, die aus dem Handelsprodukt „Helenin" gewonnen werden können. Außer dem mehrfach untersuchten Alanto- und Iso-alantolacton[1]) wurde ein dritter Bitterstoff gefunden, der sich als Dihydroverbindung des Iso-alantolactons erwies. Die Zusammengehörigkeit der Stoffe geht ohne weiteres daraus hervor, daß sie bei der Behandlung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff ein und dasselbe Tetrahydro-alantolacton ergeben.[2]) Folglich dürfte für die Isomerie des Alanto- und Iso-alantolactons eine verschiedene Lagerung der darin vorhandenen zwei Doppelbindungen verantwortlich zu machen sein. Am besten mit den bisher studierten Umsetzungen ist die Formel I für das Tetrahydro-alantolacton in Einklang zu bringen. Freilich bedarf die Annahme der Carboxylgruppe in Stellung 14 noch der Erhärtung.[3]) Die in der Fußnote an-

---

[1]) Literaturzusammenstellung vgl. frühere Publikationen, Ber. 64, 67, 943, 1904 (1931).

[2]) Ruzicka u. Pieth, Helv. chim. Acta 14, 1090 (1931); Hansen, Ber. 64, 943 (1931).

[3]) Die früher vorgenommene Reaktionsfolge: Tetrahydro-alantolacton $\xrightarrow{+H}$ Glykol $\xrightarrow{+HJ}$ Kohlenwasserstoff $\xrightarrow{\text{dehydriert}}$ Eudalin(?)II haben Ruzicka und Pieth (a. a. O.) wiederholt und insofern nicht bestätigen können, als sie an Stelle des von mir auf Grund der genau stimmenden Analysenresultate für Eudalinpikrat gehaltenen ein bei 114° schmelzendes Pikrat erhielten. Wiederholungen der obigen Versuche zeigten, daß offenbar ein kompliziertes Pikratgemisch entsteht, aus dem bisher Methyl-äthyl-naphthalinpikrat (Schmp. 101°), ein Pikrat vom Schmp. 113°, sowie ein niedrig schmelzendes Pikrat, bei dem es sich

gedeuteten Ergebnisse lassen Zweifel an der Brauchbarkeit der sowohl von Ruzicka und Pieth als auch vom Verfasser[4]) angewendeten Reaktionsfolge aufkommen, die noch durch das Ergebnis eines Versuchs verstärkt wurden. Unter den gleichen Bedingungen wie bei der früher angewendeten Bouveaultschen Reduktion wurde ein reines Tetrahydro-alantolacton der Einwirkung starker Natriumäthylatlösung unterworfen, nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Die fraktionierte Krystallisation des Reaktionsproduktes zeigte eindeutig, daß neben dem unveränderten Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 145°) ein Isomerisationsprodukt von wesentlich niedrigerem Schmelzpunkt, das wegen seiner unangenehmen Löslichkeitsverhältnisse vielleicht noch nicht rein gewonnen werden konnte, entstanden war. Einigermaßen konstant schmolz eine Fraktion bei 60—61°. Die Analyse ergab dieselben Werte wie Tetrahydro-alantolacton. Es sei die Möglichkeit angedeutet, daß unter dem Einfluß des Natriumäthylats eine sterische Umlagerung stattfindet, denn nach dem Befund von Ruzicka und Pieth (a. a. O.) gehören die Alantolactone der cis-Dekalinreihe an. Daß aber auch die Möglichkeit eines Stellungswechsels einer Gruppe ins Auge zu fassen ist, geht z. B. aus der bekannten Umlagerung des Santonins in das Desmotroposantonin (III, IV) hervor, wobei die Methylgruppe an der Verknüpfungsstelle der Kerne ihren Platz ändert. Etwas Analoges (Kohlenstoffatom 12, Formel I) ist im vorliegenden Falle auch denkbar, sogar wahrscheinlich, denn es ist Ruzicka und Pieth (a. a. O.) gelungen, einen Naphthalinkohlenwasserstoff der Formel $C_{15}H_{18}$ aus dem Tetrahydro-alantolacton nach Reduktion der Carbonylgruppe und durch darauf folgende Dehydrierung mit Selen nach Diels darzustellen.

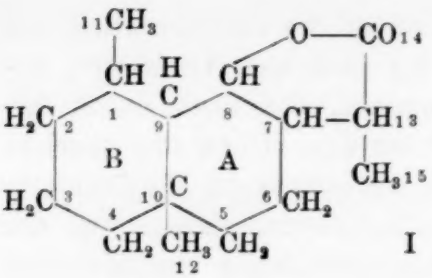
Am Tetrahydro-alantolacton wurde noch ein weiterer Abbau versucht.[5]) Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid im

---

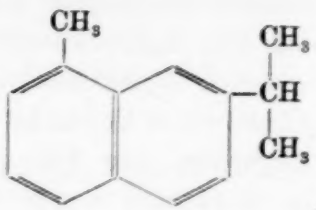
möglicherweise um Eudalinpikrat handeln könnte, isoliert wurden. Die Mengenverhältnisse sind von den Versuchsbedingungen sehr abhängig. Die Darstellung einer größeren Menge hiervon soll zur Klärung in Angriff genommen werden.

[4]) Helv. chim. Acta **14**, 1090 (1931); Ber. **64**, 943 (1931).

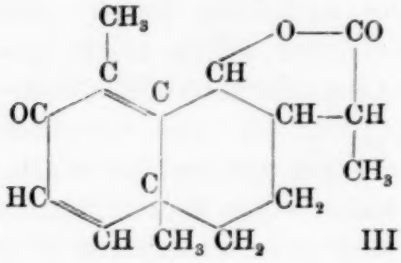
[5]) Vgl. hierzu H. Wieland u. Mitarb., Hoppe-Seylers Zeitschr. physiol. Chem. **161**, 80ff.



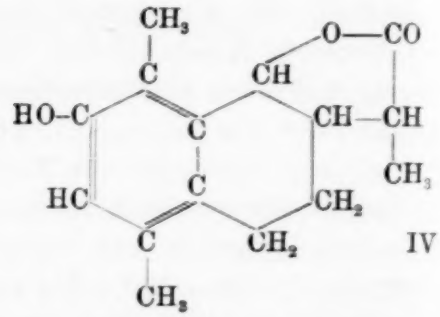
I



II



III



IV

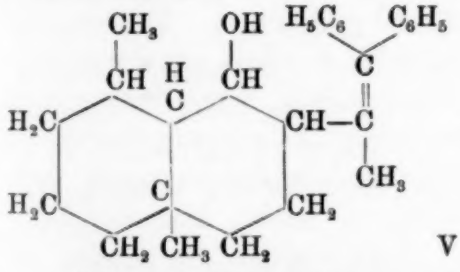
Überschuß sollte das entsprechende Phenylcarbinol gewonnen werden. Dieses spaltet jedoch unter der Wirkung der Grignardverbindung sofort Wasser ab, und es entsteht eine ungesättigte Verbindung V. Die Ozonisation derselben sowie die Oxydation mit Chromsäure verlief indessen unter Bildung wenig charakterisierter Produkte in geringer Ausbeute, so daß diese Versuche abgebrochen wurden. Lediglich Benzophenon wurde einwandfrei isoliert. Immerhin dürfte Formel I für das Tetrahydro-alantolacton, die also das Kohlenstoffgerüst des Eudalins (II) enthält, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit anzunehmen sein, und so soll sie auch weiter zugrunde gelegt werden, zumal Ruzicka und van Melsen[6]) aus den im Alantöl vorkommenden anderen Sesquiterpenen durch Dehydrierung Eudalin erhalten haben und es eine vielfach beobachtete Tatsache ist, daß ähnliche Verbindungen, die in ein und derselben Pflanze vorkommen, das gleiche Kohlenstoffgerüst aufweisen.

Die letzte Aufklärungsarbeit an der Struktur dieser Bitterstoffe besteht noch in der Unterbringung der Doppelbindungen in der Strukturformel I. Für das Dihydro-iso-alantolacton wurde bereits früher[7]) festgestellt, daß die darin enthaltene eine Doppelbindung zwischen 1 und 11 gelegen ist, denn dies

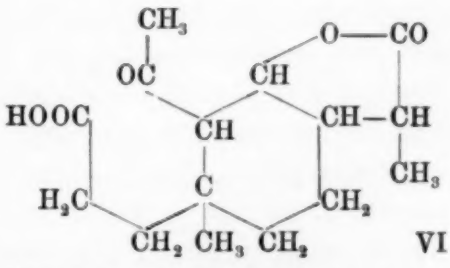
[6]) Helv. chim. Acta **14**, 397 (1931).
[7]) Hansen, Ber. **64**, 1904 (1931).

ist die Möglichkeit, die eine Erklärung für das Auftreten von Formaldehyd bei der Spaltung des Ozonides bietet, bei der gleichzeitig ein Ketolacton mit 14 Kohlenstoffatomen entstand. Zwischen 13 und 15 kann die Doppelbindung nicht liegen, da das Dihydro-iso-alantolacton in α,β-Stellung zum Lactoncarbonyl keine Doppelbindung haben kann. Somit dürfte die vom Lactonring entfernte Doppelbindung mit Sicherheit zwischen 1 und 11 liegen. Im übrigen ist dies auch schon früher durch die Entstehung von β-Äthylnaphthalin bei der Dehydrierung des Ketolactons nach vorausgegangener Reduktion der Ketogruppe bewiesen.

Für die Lage der entsprechenden Doppelbindung im Alantolacton stehen im Ring B die Stellen a) 1—2 b) 2—3 und c) 3—4 zur Diskussion. Bei der Ozonisation nach voraufgegangener Reduktion der α,β-Doppelbindung und darauffolgender vorsichtiger Oxydation könnten dementsprechend entstehen aus a) eine Keto-lactoncarbonsäure $C_{15}H_{22}O_5$ (VI), aus b) und c) je eine Lacton-dicarbonsäure $C_{15}H_{22}O_6$. In allen drei Fällen müßte die Abtrennung von dem bei der gleichen Operation bei Anwesenheit von Iso-alantolacton entstehenden Ketolacton leicht sein, so daß ohne Störung als Ausgangsmaterial ein Gemisch beider Lactone zur partiellen Reduktion und Ozonisation zur Verwendung gelangen konnte, da das reine Alantolacton nur unter sehr großen Schwierigkeiten in größerer Menge isoliert werden kann.



V



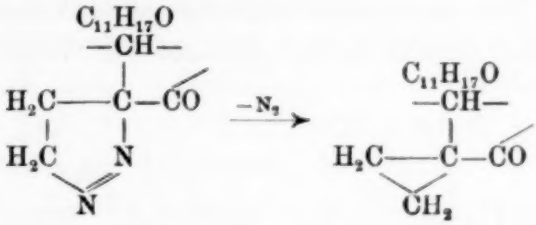
VI

Diese Versuche waren von Ruzicka und Pieth (a. a. O.) durchgeführt und mit einigen Änderungen gleichzeitig auch von mir in Angriff genommen worden. Vorerwähnte Autoren erhielten ein sirupöses Säuregemisch, aus dem sie nach Veresterung und Destillation eine flüssige Fraktion gewannen, die auf den Ester einer Ketolactoncarbonsäure $C_{15}H_{22}O_5$ stimmende Analysenwerte gab. Bei der vielfachen Wiederholung dieser

Reaktionsfolge gelang es mir, aus dem Säuregemisch eine schön krystallisierende Säure vom Schmp. 190—191° zu isolieren, deren Analysenzahlen auf die Keto-lactoncarbonsäure selbst stimmten. Der hieraus mit Diazomethan dargestellte Ester zeigte jedoch keine Neigung zur Krystallisation. Auch gibt der letztere mit Semicarbazidmischung merkwürdigerweise ohne weiteres kein Semicarbazon. Zum Vergleich wurde versucht, auf andere Weise zu der Ketonsäure zu gelangen. Bereits früher wurde eine Isomerisation des Dihydro-iso-alantolactons beschrieben[7]), die durch Anlagerung und Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Teil zu einem niedrig schmelzenden Isomerisationsprodukt führt. Die Umlagerung der Doppelbindung könnte nach 1—9 erfolgen oder aber, was wahrscheinlicher ist, nach 1—2. Bei der Ozonisation des Isomerisationsgemisches entsteht nur aus dem Isomeren mit 1,2-ständiger Doppelbindung eine Säure, die daher leicht abtrennbar ist und mit der vorher beschriebenen (VI) identisch sein müßte. Die Säure wurde verestert und ebenfalls mit Semicarbazid angesetzt, aber auch hier waren erst nach Monaten die Anfänge einer unvollständigen Krystallisation zu beobachten. Die Analysenzahlen der obigen freien Säure stimmen jedoch so scharf, daß mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Lagerung der Doppelbindung im Ring B bei 1—2 zu schließen ist.

Was die α,β-ständige Doppelbindung betrifft, die sowohl das Alanto- wie auch das Iso-alantolacton enthält, so könnte diese entweder bei 13—15 oder 13—7 liegen. Früher war für das Iso-alantolacton die Wahrscheinlichkeit ausgesprochen worden, daß sie bei 13—7, also semicyclisch, läge[7]), wenngleich dies zur ersten von mir ausgesprochenen Vermutung hierüber[4]) in Widerspruch stand. Zunächst einmal wurde versucht, festzustellen, ob die α,β-Doppelbindung in beiden isomeren Lactonen an derselben Stelle liegt. Dazu wurden die bereits beschriebenen Diazomethan-additionsprodukte[4]) mit Platinoxyd hydriert in der Hoffnung, zu identischen Pyrazolidinderivaten zu gelangen. Die bei der Hydrierung erhaltenen harzigen Substanzen gaben, mit Pikrinsäure angesetzt, Pikrate, die sich schon äußerlich im Habitus ganz deutlich unterschieden. Diese Verschiedenheit liegt vielleicht daran, daß die Doppelbindung im Ring B nicht ohne weiteres hydrierbar zu sein scheint.

Wenn man nämlich durch Erhitzen der Diazomethan-addukte auf ihren Schmelzpunkt den Stickstoff abspaltet, ein Vorgang, dessen quantitativer Verlauf festgestellt wurde, so sollte man nach vielfachen Beobachtungen erwarten, daß dabei aus dem Pyrazolin- ein Trimethylenring wird:



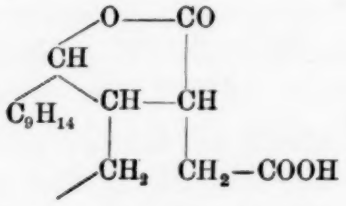
Die nunmehr erhaltenen stickstofffreien Körper gaben mit Tetranitromethan noch eine starke Gelbfärbung und nahmen merkwürdigerweise bei der Hydrierung unter den gewählten Bedingungen keinen Wasserstoff mehr auf. So wurde denn einstweilen auf die Darstellung α,β-substituierter Produkte aus den beiden Lactonen verzichtet und ein direkter Abbau vorgenommen.

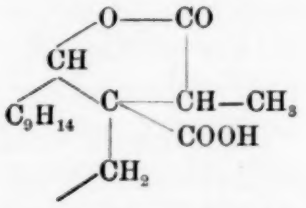
Wiederum wurden dazu die aus den Diazomethan-addukten gewonnenen stickstofffreien Substanzen, in denen der Trimethylenring vermutet wurde, ausersehen. Wie vor längeren Jahren E. Buchner bei der Konstitutionsaufklärung des Pinens, Bornylens und Camphens[8]) gezeigt hat, lassen sich Substanzen mit Trimethylenring bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung in die entsprechenden Cyclo-propan-carbonsäuren überführen, aus denen dann auf die Anordnung der Seitenketten am Dreiring Rückschlüsse gezogen werden können. Die analoge Übertragung dieser Versuche auf den vorliegenden Fall zeigte indessen, daß als einziges faßbares Produkt sowohl aus Alanto- wie auch aus Iso-alantolacton nur Bernsteinsäure auftrat.

Nach diesem Mißerfolg mußte denn ein ganz anderer Weg zur Klärung der Lage der Doppelbindung beschritten werden. Vom Alantolacton ausgehend war schon von Bredt und Kallen[9]) durch Addition von Blausäure an die α,β-Doppelbindung ein Nitril, und durch dessen Verseifung eine Säure,

[8]) Ber. **46**, 759, 2108, 2680 (1913).
[9]) A. **293**, 355 (1896).

die sich also vom dihydrierten Typus ableitet, dargestellt worden. Diese Addition und Verseifung wurde nun auch auf das Iso-alantolacton, das nach meinen früheren Befunden ganz rein zu gewinnen ist, übertragen. Die daraus entstehende Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure schmilzt bei 174°. Je nachdem, ob die α,β-Doppelbindung bei 13—15 oder 13—7 liegt, wäre der neuen Säure Formel VII oder VIII zuzuerteilen.

VII 

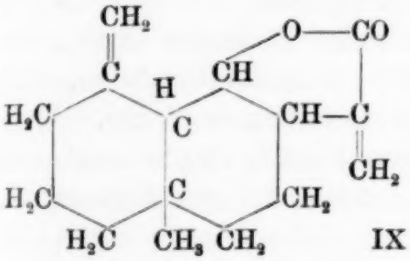
VIII 

Diese beiden Säuretypen müßten in ihrem Verhalten charakteristische Unterschiede aufweisen. Unter der Voraussetzung, daß nicht etwa infolge des langen Kochens mit Alkali tiefgreifende Umwandlungen an der entscheidenden Stelle stattgefunden haben, wäre in Formel VII die neu eingetretene Carboxylgruppe primär, in Formel VIII dagegen tertiär gebunden. Eine einfache Unterscheidung von primären und tertiären Säuren ist nun durch die Untersuchungen von Bistrzycki[10]) möglich. Hiernach spalten tertiäre Säuren beim (meistens gelinden) Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ziemlich glatt Kohlenoxyd ab, während primäre und sekundäre wesentlich schwerer von der Säure angegriffen werden. Bei der Ausführung dieses Versuches wurde zwar aus der obigen Säure Kohlenoxyd in 30 prozent. Ausbeute erhalten, indessen zeigte ein Kontrollversuch mit Tetrahydro-alantolacton, daß auch aus diesem letzteren unter genau den gleichen Bedingungen die gleiche Menge Kohlenoxyd entsteht.

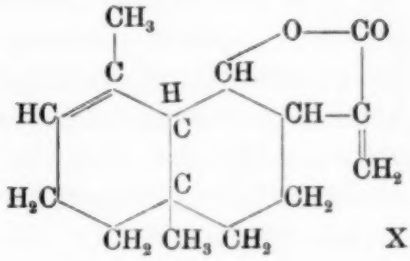
Eine weitere Möglichkeit zur Entscheidung primären und tertiären Säurecharakters besteht in dem Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten. Sowohl die Veresterungs- wie auch die Verseifungsgeschwindigkeit beträgt bei tertiären Säuren ein Vielfaches von der bei primären. Da die letztere relativ einfach zu bestimmen ist, wurde derselbe Weg eingeschlagen, wie ihn Ruzicka und Stoll bei der Aufklärung des Selinens

[10]) Bistrzycki u. Siemiradski, Ber. 41, 1665 (1908).

gingen[11]), der sich auf Beobachtungen von I. W. Brühl[12]), Ch. Friedel[13]) und A. Haller[14]) aufbaut. Gemäß diesen älteren Untersuchungen wurden die Bedingungen für diese Bestimmung durch sorgfältige Kontrollversuche an Campher-säure, die neben einer sekundären eine tertiäre Carboxylgruppe enthält, einerseits und Tetrahydro-alantolacton zur Feststellung des Verhaltens der Lactongruppe andererseits festgestellt. Die Messung ergab nun einen Wert, der auf einen primären Charakter der neuen Carboxylgruppe schließen läßt, denn schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit war eine Menge Alkali verbraucht, die außer der Auflösung des Lactonringes der Verseifung des Carboxmethyls entsprach. Hiernach dürfte also für das Iso-alantolacton die Formel IX zutreffen.



IX



X

Mit Vorbehalt seien die analogen Resultate derselben auf das Alantolacton übertragenen Versuche wiedergegeben. Die Darstellung der entsprechenden Dihydro-carbonsäure stieß auf Schwierigkeiten, da die Gewinnung von ganz reinem Alantolacton in größeren Mengen außerordentlich mühsam ist. Darum wurde ein Ausgangsmaterial verwendet, das, nach der „Diazomethanmethode“ [7]) geprüft, etwa 80—90% an Alantolacton enthielt. Die hieraus dargestellte Säure war ebenfalls unrein und ließ sich selbst nach 20 maligem Umkrystallisieren noch nicht als rein ansprechen. Da aber im Ausgangsmaterial zum überwiegenden Teil Alantolacton enthalten gewesen war, wurden immerhin dieselben Verseifungsversuche wie oben damit vorgenommen, da im Falle, daß die Dihydro-alantolacton-carbonsäure ein tertiäres Carboxyl besäße, infolge der Anwesenheit

[11]) Helv. chim. Acta **6**, 846 (1923).
[12]) Ber. **25**, 1796 (1892); **24**, 3409 (1891).
[13]) Compt. rend. **113**, 825 (1891).
[14]) Compt. rend. **109**, 68, 112 (1888).

großer Mengen davon im Säuregemisch die Werte zum mindesten ungenau ausfallen müßten. Vorläufig wurden jedoch Zahlen gefunden, die recht genau auf einen nicht tertiären Charakter schließen lassen, so daß mithin dem Alantolacton die Formel X zukäme, die auch Ruzicka und van Melsen[6]) für einen der im Alantöl vorkommenden Körper vermuteten. Unter diesen Voraussetzungen freilich müßten die Dichlorhydrate der beiden Lactone identisch sein, was nach den älteren Untersuchungen nicht der Fall zu sein scheint. Es ist indessen fraglich, ob bei diesen schwer trennbaren Gemischen die von den älteren Autoren beschriebenen Chlorhydrate einheitliche, wohldefinierte Substanzen vorstellen. Außerdem verläuft die Halogenwasserstoffaddition ja auch in vielen Fällen nicht quantitativ nach der Markownikowschen Regel, sondern nur zum überwiegenden Teil in einer Richtung. Bereits im Falle des reinen Dihydro-iso-alanto-lactons konnte früher[1]) gezeigt werden, daß keineswegs ein einheitliches Additionsprodukt entsteht. Vollständige Klarheit über die strittigen Punkte dürfte erst nach Herbeischaffung eines sehr umfangreichen Versuchsmaterials zu erbringen sein.

Von einem gewissen Interesse mögen noch einige Beobachtungen über die Änderung des bitteren Geschmacks bei den verschiedenen Stoffen sein, die ja freilich der Subjektivität nicht entbehren. Alanto- und Iso-alantolacton besitzen einen ausgeprägten bitteren Geschmack mit einer an Cedernholz erinnernden Nuance. Diese letztere verliert sich bei der Hydrierung, so daß das Tetrahydroprodukt nur rein bitter schmeckt, allerdings auch weniger stark als die Ausgangsmaterialien. Ziemlich bitter, aber ohne die Cedernholznuance schmeckt das reine Dihydro-iso-alantolacton. Außerordentlich stark ist dieser Geschmack bei der Abbausäure VI, der Ketolacton-carbonsäure. Weniger bitter sind wiederum die Diazomethan-addukte. Ebenso hat die Einführung des β-ständigen Carboxyls eine erhebliche Minderung des bitteren Geschmacks zur Folge.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gestatte ich mir für die gewährte Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

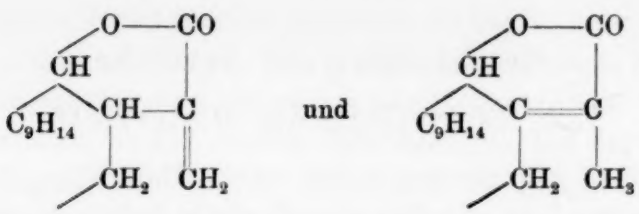
Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Bitterstoffe

Die früher[15]) von mir beschriebene Darstellung der Bitterstoffe insbesondere des Iso-alantolactons haben Ruzicka und Pieth ebenfalls versucht, aber mit negativem Erfolge.[2]) Insbesondere mißlang die Zersetzung der Ammoniakverbindung des Iso-alantolactons vollständig. Dies liegt nach meinen zahlreichen Erfahrungen an einem zu langen und zu hohen Erhitzen. Dem Gemisch der Ammoniakverbindungen beider Lactone wird durch Auskochen mit Essigester und Aceton die des Alantolactons größtenteils entzogen. Wenn der Schmelzpunkt des ungelösten auf 236—238° gestiegen ist, liegt die fast reine Ammoniakverbindung des Iso-alantolactons vor. Diese wird ganz kurze Zeit unter Atmosphärendruck auf den Schmelzpunkt erhitzt (höchstens je nach Menge etwa 5 Minuten) und dann sofort das Wasserstrahlvakuum (kein Hochvakuum, da sonst ein Teil unzersetzt destilliert) angeschaltet und langsam destilliert. Das Destillat schmilzt nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 112°. Es seien der Vollständigkeit halber die Ausbeuten eines beliebigen Darstellungsganges angeführt: 75 g Helenin (Merck) gaben 65 g Ammoniakverbindungsgemisch. Hieraus wurden 10 g bei 236—238° schmelzende Isoverbindung isoliert, die bei der Destillation 8 g Destillat (= 80 %) und nach Umkrystallisation 4,5 g reines Iso-alantolacton ergaben. Ruzicka und Pieth (a. a. O.) zweifeln die Identität dieses Produktes mit dem natürlichen an. Diesem ist entgegen zu halten, daß 1. das Regenerat mit einem durch Krystallisation gewonnenen keine Depression gibt, 2. aus beiden die identische Ammoniakverbindung und 3. aus beiden die identische, ganz besonders charakteristische Diazomethanverbindung entsteht. Wenn das über die Ammoniakverbindung hergestellte Lacton ein anderes wäre als das im Ausgangsmaterial enthaltene, so könnte diese Verschiedenheit nur in verschiedener Lage der α,β-Doppelbindung zu suchen sein, gemäß den Formeln:

---

[15]) Ber. **64**, 69 (1931).



denn α,β-ungesättigt sind sicher beide. Da nun aber die vorher angeführten drei Verbindungen gleiche Schmelzpunkte haben und miteinander keine Depressionen geben, wäre es wohl ein einzig dastehender Zufall, wenn zwei solche Substanzen nicht als identisch anzusehen sein dürften.

Umlagerungsversuch mit Tetrahydro-alantolacton

4 g Natrium wurden in der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Äthylalkohol gelöst. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurden 0,4 g Tetrahydro-alantolacton eingetragen, und die Lösung 4 Stunden im Ölbad auf 170—180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol mit Wasserdampf vertrieben, angesäuert und durch 2 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade relactonisiert. Die fraktionierte Krystallisation ergab drei Fraktionen, von denen die ersten beiden zur Hauptsache Ausgangsmaterial darstellten, während der Schmelzpunkt der dritten bei etwa 60—61° lag und sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nicht änderte. Besonders auffällig ist die spielend leichte Löslichkeit der Substanz im Gegensatz zum Ausgangsmaterial.

4,827 mg Subst.: 13,565 mg CO_2, 4,319 mg H_2O.

$C_{15}H_{24}O_2$	Ber. C 76,22	H 10,23
	Gef. „ 76,66	„ 9,99

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Tetrahydro-alantolacton

Zu einer Grignardlösung von 2,8 g Brombenzol und 0,4 g Magnesium in 40 ccm Äther wurden 2,0 g Tetrahydro-alantolacton gegeben. Nach 6 stündigem Kochen der Lösung wurde der Äther verdampft und die Masse 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dem abgeschiedenen Harz das ge-

bildete Diphenyl durch Wasserdampfdestillation entzogen. Der Rückstand ergab beim Anreiben mit Eisessig und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel eine prachtvoll krystallisierende Substanz vom Schmp. 161°.

4,700 mg Subst.: 14,855 mg CO_2, 3,840 mg H_2O.

$C_{27}H_{34}O$	Ber. C 86,57	H 9,15
	Gef. „ 86,23	„ 9,14

Die neue Doppelbindung erwies sich als resistent gegen Brom und durch Palladiumkolloid angeregten Wasserstoff.

Oxydation des Produktes

1. Mit Ozon. Es wurde sowohl ziemlich verdünntes wie auch konz. Ozon zur Anwendung gebracht. In beiden Fällen entstanden jedoch harzige Produkte, die nicht zur Untersuchung verlockten.

2. Mit Chromsäureanhydrid. Entsprechend den Angaben von Wieland und Mitarbeitern [5]) wurden 2 g Substanz mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Im neutralen Oxydationsprodukt ließ sich Benzophenon als Phenylhydrazon vom Schmp. 137°, das mit einem Vergleichsprodukt keine Depression gab, nachweisen, während aus dem sauren Anteil selbst nach monatelangem Stehen kein charakterisierter Stoff zu fassen war.

Ozonabbau der Dihydroverbindungen

Es konnte wegen der leichten Trennungsmöglichkeit der Reaktionsprodukte ohne weiteres ein Gemisch beider Lactone verwendet werden, das zunächst in die α,β-dihydrierten Substanzen übergeführt wurde. Es wurde hierzu stets die bewährte Reduktion mit Natriumamalgam benutzt. Das Dihydro-alantolactongemisch wurde in Eisessig gelöst und mit gewaschenem Ozon bis zur Sättigung behandelt. Durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad und zuletzt über freier Flamme wurde das Ozonid zersetzt. Nach dem Verdampfen des Eisessigs wurde entsprechend den Angaben von Ruzicka und Pieth (a. a. O.) in Aceton mit Kaliumpermanganat oxydiert. Da die entstandene Rohsäure noch sehr stark Fehlingsche Lösung reduzierte, wurde sie in Natriumcarbonat in der Kälte gelöst und unter Kühlung wiederum mit Permanganat be-

handelt. Die Oxydation wurde unterbrochen als die Farbe bei längerem Stehen (1 Stunde) bei Zimmertemperatur sich nicht änderte. Hierauf wurde der Braunstein mit Schwefeldioxyd in Lösung gebracht, angesäuert und unter Zugabe von viel Kochsalz ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb eine sirupöse Säure. Im Verlauf mehrerer Tage hatten sich — wenn auch nicht sehr reichlich — Krystalle abgeschieden, die beim Anreiben mit Äther größtenteils ungelöst blieben. Aus der sirupösen Mutterlauge wurde der Rest nach erneutem Auskrystallisieren durch mehrere Tage langes Zentrifugieren abgetrennt. Die Säure krystallisiert schön aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol und besitzt den Schmelzpunkt von 190—191°.

3,780, 4,184 mg Subst.: 8,725, 9,765 mg CO_2, 2,620, 2,940 mg H_2O.

$C_{15}H_{22}O_5$	Ber. C 63,80	H 7,86
	Gef. „ 63,85, 63,90	„ 7,86, 7,89

Der aus der Rohsäure mittels Diazomethan gewonnene Ester wurde im Vakuum destilliert und siedete unter 1 mm Druck bei 190—210°.

4,926 mg Subst.: 11,570 mg CO_2, 3,550 mg H_2O.

$C_{16}H_{24}O_5$	Ber. C 64,83	H 8,17
	Gef. „ 64,08	„ 8,06

0,7678 g Ester wurden mit einem Überschuß von n/1 alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden gekocht. Darauf wurde die unverbrauchte Kalilauge zurücktitriert. Für die Verseifung waren verbraucht worden: 5,11 ccm n/1-KOH. Es berechnen sich: 5,2 ccm n/1-KOH.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und mit Semicarbazidmischung angesetzt. Es hatte sich jedoch erst nach vielen Monaten eine winzige Menge von Krystallen abgeschieden.

Auf analoge Weise wurde versucht, aus dem Dihydro-isoalantolacton durch Isomerisation[7]), Oxydation mit Ozon und Permanganat und Veresterung zum gleichen Methylester bzw. dessen Semicarbazon zu gelangen. Auch hier trat bei diesem Versuch erst nach Monaten eine ganz geringe Menge von Krystallen auf.

Hydrierung der Diazomethan-anlagerungsprodukte

Diese früher beschriebenen Produkte wurden in Alkohol gelöst und mit Platinoxydkatalysator mehrere Tage in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb in beiden Fällen eine schmierige Masse, die in wenig Alkohol gelöst und in der Hitze mit der ausreichenden Menge Pikrinsäure versetzt wurde. Die beim Erkalten auskrystallisierenden Pikrate waren äußerlich sehr verschieden. Das Pikrat, das sich vom Alantolacton ableitet, bildet schöne, lange, spiegelnde Nadeln vom Schmp. 158—159°, während das aus dem Isomeren in kurzen, derben, zu Warzen vereinigten Aggregaten auftritt und bei 167—168° schmilzt. Diese Schmelzpunkte sind sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.

Stickstoffabspaltung aus den Diazomethan-addukten

Die Versuchsanordnung war für beide Isomere die gleiche: Eine abgewogene Menge der Substanz wurde in einem Reagenzglas mit Zu- und Ableitung unter Kohlensäureatmosphäre vorsichtig durch Eintauchen des Glases in ein Ölbad, das auf der Schmelztemperatur der Körper gehalten wurde, zersetzt. Der sich ziemlich schnell entwickelnde Stickstoff wurde in einem vorgeschalteten Azotometer aufgefangen.

Diazomethan-addukt vom Alantolacton:

0,4167, 0,2123 g Subst.: 37,6, 19,4 ccm N (21,5°, 21°, 740,5, 741,9 mm).

Ber. N 10,22 Gef. N 10,19, 10,36.

Der stickstofffreie Körper wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Methylalkohol gereinigt und schmolz dann bei 119—120°.

4,75 mg Subst.: 13,575 mg CO_2, 3,79 mg H_2O.

$C_{16}H_{22}O_2$	Ber. C 78,00	H 9,00
	Gef. „ 77,97	„ 8,93

Die Substanz gab mit Tetranitromethan noch eine starke Gelbfärbung, jedoch ließ sich durch Schütteln in Wasserstoffatmosphäre weder mit Platinmohr oder -oxyd noch mit Palladiumkolloid in Alkohol oder Eisessig ein hydriertes Produkt gewinnen.

Diazomethan-addukt vom Iso-alantolacton:

0,2780, 0,3909 g Subst.: 25,1, 35,0 ccm N (21°, 20°, 740, 740,6 mm).

Ber. N 10,22 Gef. N 10,21, 10,17

Trotz vielfacher Umkrystallisation konnte dieser Körper nicht von irgendeiner Verunreinigung befreit werden, weswegen er roh zu der folgenden Oxydation verwendet wurde.

Oxydation obiger Substanzen nach Buchner

Je 15 g der fein gepulverten, stickstofffreien Produkte wurden in einer Porzellanschale in Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade mit 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung unter Zugabe 9 prozent. Schwefelsäure 60 Stunden oxydiert. Danach wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und eingeengt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kaliumsulfat wurde abfiltriert und die Mutterlauge erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen hinterblieb eine geringe Menge einer farblosen Säure, die in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure oder Wasser bei 185° schmolz und sich als identisch mit Bernsteinsäure erwies.

Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure

2 g reines Iso-alantolacton wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und 0,6 g Kaliumcyanid, in 4 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben. Nach 12 stündigem Kochen unter Rückfluß am Wasserbade wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst und dann salzsauer gemacht. Das gewöhnlich schmierig ausfallende rohe Nitril wurde mit 40 ccm verdünntem Alkohol (50 %), der 2,5 g Kaliumhydroxyd enthielt, gekocht, bis die starke Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, wozu in der Regel 2—3 Stunden benötigt wurden. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und angesäuert. Der Lactonring, der natürlich durch das Kochen mit Alkali aufgespalten worden war, wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade geschlossen. Hierauf wurde ausgeäthert und der Ätherlösung die Säure mit Soda entzogen. Alsdann wurde die Säure wie üblich isoliert. Nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol und Methylalkohol zeigten die seidigen Nadeln den Schmp. von 174°.

5,110 mg Subst.: 12,935 mg CO_2, 3,560 mg H_2O.

$C_{16}H_{22}O_4$ Ber. C 68,54 H 7,91 Gef. C 69,05 H 7,79

Kohlenoxydabspaltung aus dieser Säure

0,0523 g der Säure wurden unter Kohlendioxydatmosphäre mit vorgewärmter konz. Schwefelsäure übergossen und die Temperatur in einem Ölbad langsam auf 180° gesteigert. Bei etwa 160° sammeln sich im vorgeschalteten Azotometer 1,3 ccm Kohlenoxyd (0°, 760 mm) an.

Ber. 4,2 ccm Gef. 1,3 ccm = 31 % d. Th.

Unter genau den gleichen Bedingungen entstanden bei Zersetzung von 0,0510 g Tetra-hydro-alantolacton 1,38 ccm CO (0°, 760 mm).

Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure-ester

Es wurde eine n/10-äthylalkoholische Kalilauge hergestellt, die durch Vergleichsversuche sorgfältig geprüft wurde. Zunächst wurde das Verhalten des Lactonringes untersucht:

0,1250 g Tetra-hydro-alantolacton wurden mit 10 ccm der Lauge 1 Stunde am Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Durch Rücktitration mit n/10-Salzsäure ergab sich für die Aufspaltung des Lactonringes ein Verbrauch von 5,05 ccm n/10-KOH. Ber. 5,29 ccm. Das Verhalten einer sekundären und tertiären Carboxylgruppe wurde mit Hilfe von Camphersäure geprüft:

0,1242 g Camphersäure wurden mit ätherischer Diazomethanlösung[16]) versetzt. Nach dem Aufhören der Stickstoffentwicklung wurde der Äther vorsichtig verdampft, und alsdann der Ester mit 20 ccm n/10-alkoholischer KOH 5 Stunden gekocht. Rücktitration mit n/10-Salzsäure. Für Verseifung einer Carboxylgruppe

Ber. 6,2 ccm n/10-KOH Gef. 6,0 ccm n/10-KOH.

Die tertiäre Carboxmethylgruppe ist also intakt geblieben.

Genau dieselbe Methode wurde zur Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit der Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure angewendet:

---

[16]) Es wurde ein nach Pechmann aus Nitrosomethylurethan bereitetes Diazomethan verwendet, da das nach Arndt und Amende [Ztschr. angew. Chem. **46**, 444 (1930)] dargestellte häufig auch andere Stoffe enthält, wenn es davon nicht durch Destillation befreit wird.

0,0597 g der Säure wurden wie oben verestert und der Ester mit 20 ccm n/10-KOH 4 Stunden gekocht. Hiervon wurden insgesamt verbraucht 4,6 ccm KOH. Es berechnen sich für den Lactonring allein 2,15 ccm, für Lactonring + 1 Carboxymethyl 4,3 ccm n/10-KOH.

Dihydro-alantolacton-carbonsäure

Diese wurde aus einem Lactongemisch, das, nach der Diazomethanmethode geprüft, etwa 85—90% Alantolacton enthielt, auf dieselbe Weise wie die Isosäure darzustellen versucht. Sie ist jedoch durch Krystallisation von dieser noch nicht zu befreien gewesen. Die unreine Säure zeigte nach 15maligem Umlösen den Schmp. 122°.[17]) Die Verseifungsgeschwindigkeit wurde trotzdem bestimmt, wobei sich keine Anzeichen für Anwesenheit eines tertiären Carboxyls ergaben. 0,1406, 0,0920 g Säure wurden mit Diazomethan verestert und wie oben mit je 20 ccm n/10-KOH 4 bzw. 5 Stunden gekocht.

Für Verseifung verbraucht: 10,2, 6,8 ccm KOH.
Ber. 10,1, 6,6 ccm KOH.

---

[17]) Bredt und Kallen (a. a. O.) geben für die Säure den Schmelzpunkt 137° an.